Kolloide Lösungen

von

Joachim Leimdörfer.

Augsburg 1921.
Verlag für chem. Industrie H. Ziolkowsky G. m. b. H.

Vorwort.

Wissenschaft und Technik dienen dazu, die physische Umwelt den Zwecken der menschlichen Gesellschaft anzupassen. Das Mittel zu dieser Anpassung der Umwelt ist die Produktion.

Gleichgültig welche Art der Produktion wir auch betrachten wollen, handle es sich um wissenschaftliche Arbeit, mechanische oder chemische Industrie, sei es künstlerische oder dichterische Produktion, Agrikultur oder Bergbau, die einfachste Leistung der Muskeln eines Lebewesens oder aber der unübersehbare komplizierte Betrieb der Pittsburger Werke: ihr Wesen bleibt unverändert. Es ist ein einer Idee angepaßter Transport!

Wir können es auch anders sagen; die menschliche Tätigkeit als Nachahmerin der natürlichen Vorkommnisse erschöpft sich in der Neugruppierung der vorhandenen Objekte im Raume.

Der ideale Zustand des Paradieses bestand eben darin, daß die Bedürfnisse seiner Insassen so eng aneinander gereiht und in solcher Gruppierung vorhanden waren, daß es genügte, die Hand danach auszustrecken, um in den Besitz des jeweilig erforderlichen Gutes zu gelangen. Die Erzählungen über das Paradies, seine Verheißung erfüllten uns mit Glück und Seligkeit, ebenso wie die Märchen der Kinderstube, wo Zwerge alle Produktion für uns besorgten, oder wo das Mittel zu diesem Zwecke — die Schätze — das Wunder der Lampe Aladins heraufbeschwören konnten.

Es muß für den ersten Moment frappierend wirken, wenn man alle Leistungen, alle Arbeit bei so verschiedenen Gebieten der Kultur, Kunst und Wissenschaft einfach als einen Transport im Raum betrachtet. — Und doch ist es nichts anderes!

Um das Produkt Schwefelsäure herzustellen, einen der wichtigsten Hilfsstoffe der chemischen Industrie, muß folgendes geschehen:

Es müssen Arbeiter in Bergwerke transportiert werden, in denen Pyrit, eine Verbindung von Schwefel und Eisen, vorhanden ist, während in einem anderen Bergwerke Kohle gefördert wird. Aus Amerika wird der Salpeter in Schiffen herangetragen. Diese Materialien werden auf der Fläche der Fabrik konzentriert. An dieser Stelle wird Wasser durch Pumpen hochgehoben. Kohle und Wasser müssen derartig in Verbindung gebracht werden, daß die Energie der Kohle auf das Wasser übertragen werden kann, was durch Vermittlung des Dampfkessels geschieht. Hier erhält man Dampf, den man zur Dampfmaschine transportiert, wo das ganze Getriebe der Maschine in Bewegung gesetzt wird, während ein anderer Teil des Dampfes in die Schwefelsäurekammer geleitet wird. Der Pyrit kommt in Öfen, wird hier verbrannt, d. h. das Eisen wird vom Schwefel losgelöst und aus der Luft Sauerstoff entnommen. Schwefel und

Sauerstoff gehen eine Neugruppierung ein, aus der sie als Schwefeldioxyd hervorgehen. Auch der Salpeter wird zu einer Neugruppierung gezwungen, und die nitrosen Gase in die Kammer geleitet. Hier treffen sich Wasser, Schwefeldioxyd, nitrose Dämpfe und Sauerstoff und gehen eine Neugruppierung, eine gegenseitige Verschiebung im Raume ein. Es entsteht schließlich Schwefelsäure.

Ebenso entsteht unsere Kleidung, unser Hemd, Rock und Schuhe, unsere Lebensmittel, wenn wir uns nur Mühe geben, ihren Werdegang zu analysieren und sie aus ihren Komponenten Schritt für Schritt zusammenzusetzen.

Wenn wir alle unsere Tätigkeiten derartig untersucht haben, so müssen wir zu dem Resultat kommen, daß sie in nichts anderem wurzeln können, als in der Überwindung des Raumes.

Um den Raum zu überwinden, müssen wir Arbeit leisten, d. h. Massen in Bewegung setzen; in der Art, wie wir diese Arbeit leisten, liegt ein sehr bedeutender Teil unseres kulturellen Fortschrittes.

In Sizilien ist eine kleine Schnecke gefunden worden, die unter dem Namen Dolium Gallia bekannt ist. Die Untersuchung ihrer Speicheldrüse ergab einen Gehalt von 2,47 % Schwefelsäure.

Dieser kleine Organismus, der neben der Erzeugung von Schwefelsäure eine große Anzahl anderer Lebensfunktionen zu versehen hat, muß also in einem Bruchteile seines Körpers über alle jene Mittel verfügen, die wir vorhin bei der Erzeugung der Schwefelsäure erwähnt haben.

Es kann das nur dadurch erklärt werden, daß wir unnütze Transporte mit durchführen mußten und jene Kräfte unbenützt ließen, die uns die Natur in ihrem Individuum zur Verfügung stellt.

So wissen wir zum Beispiel, daß wir aus natürlichen Fetten auf verschiedenem Wege zu deren Komponenten, dem Glyzerin und den Fettsäuren gelangen können. So unter anderem dadurch, daß wir die Fette in geschlossene Kupfergefäße — „Autoklaven" — bringen, die sehr stark gebaut werden müssen, da sie bedeutende Überdrücke aushalten müssen. In diese Gefäße leiten wir gespannte Wasserdämpfe von erheblich hoher Temperatur, die über dem Siedepunkt des Wassers liegt, und im Verlaufe von einigen Stunden erfolgt die Zerlegung der Fette. Wir erhalten räumlich getrennt die Fettsäure und darunter eine Lösung des Glyzerins in Wasser.

Die Chemiker Connstein, Hoyer und Wartenberg haben nun gefunden, daß, wenn man Fette, Wasser und gemahlene Rizinusbohnen miteinander emulgiert stehen läßt, dieser Vorgang in ziemlich kurzer Zeit selbständig verläuft, und man nur nötig hat, durch Erwärmen der erstarrten Emulsion eine Schichtung der Fettsäure und des Glyzerinwassers zu bewerkstelligen. Den Motor der Reaktion bilden hier Fermente.

Die angeführten Leistungen, da und dort, führen wir auf die Tätigkeit des Mikrokosmos zurück. Die überraschende Leistungsfähigkeit dieser kleinen Arbeiterzwerge der Natur, die mit ihrer scheinbaren Bewegungslosigkeit unhörbar und klanglos Arbeiten verrichten, die uns von titanischer Größe erscheinen müssen, vergle-

chen wir sie mit den Arbeitsweisen unserer Betriebe, gehören zum überwiegenden Teil in das Gebiet der Kolloidchemie. Eine junge Wissenschaft, die den Zweck verfolgt, der Spur dieser kleinen Elemente zu folgen, ihr stilles Wirken zu enträtseln, ihre Wege zu ergründen, um die Resultate den arbeitenden Menschen zur Verfügung zu stellen. Es soll dem lasttragenden Menschen ein Teil seiner Bürde abgenommen werden. Es soll ermöglicht werden, rationeller, leichter und schneller die Wege zu durchkreuzen, die zum Wohle und Glücke der Menschheit durchschritten werden müssen.

Wie wir eingangs erwähnt haben, handelt es sich hier wie überall um Überwindung des Raumes und die Art der Konstellation der einzelnen Raumgebilde. Es wird also der wesentliche Inhalt der folgenden Ausführungen diesen leitenden Gedanken enthalten müssen.

Um ihn erklären zu können und den gewohnten, etwas abweichenden Gedankengang, den wir uns durch erlernte Ansichten angeeignet haben, nicht außer acht zu lassen, werde ich der Entwicklung dieser Ideen in ihren Hauptzügen folgen, und von dieser Kette der Erscheinungen abzweigend jene Richtung verfolgen, deren Prinzip Bewegung, im Raume zur Umformung seiner Gebilde ist, was nun in summa nichts anderes ist als der Weltengang, des Entstehen und Vergehen, Tod und Leben oder wie sonst der Wechsel der Dinge benannt sei.

Die Schwierigkeiten eines solchen Beginnens sind nicht zu verkennen.

Auch lassen sich Fehler nicht vermeiden Doch, um die Schwierigkeiten zu eliminieren, die Fehler auszumerzen bitte ich die Leser — Anhänger und Gegner — mitzukommen, mitzuhelfen und mitzubauen, damit die Früchte dieses Wissenzweiges desto früher und reicher zu reifen beginnen.

Budapest, August 1914.

Der Verfasser.

Einleitung.

Seifen als Kolloide.

Die Industrie der Seifen gehört in das Gebiet der Kolloidchemie. Mit dem Momente, wo wir Alkalien auf natürliche Fette oder Fettsäure einwirken lassen und die chemische Reaktion begonnen hat, spielen schon jene Zustände und deren fortdauernde Änderung eine ausschlaggebende Rolle, die wir als Charakteristika kolloider Systeme kennen. Der Verlauf der Seifenbildungsreaktion ist eine Überführung zweier makroskopischer gesonderter Systeme in mikroskopische Koexistenzen der Emulsionen; im weiteren Verlauf wirkt die Quellung und Entquellung der Gallerten störend oder beschleunigend auf den Seifenbildungsprozeß. Schließlich entsteht eine transparente fadenziehende dicke Flussigkeit, die, wenn genügend konzentriert der Abkühlung unterworfen, allmählich zu einem formfesten Körper erstarrt. Dieses Produkt ist die technische Leimseife. Ihr Name ist nicht etwa durch wissenschaftliche Forschung eruiert, sondern dem gesunden Instinkte des Praktikers zu verdanken, der eine Benennung des Produktes suchend nach Analogien ausspähte und fand, daß die heiße Seife dem Leim im heißflüssigen Zustande am nächsten liegt, daß die Erstarrung beider Produkte unter ähnlichen Umständen ohne Möglichkeit der Angabe eines bestimmten Erstarrungspunktes erfolgt und daß die erhärteten Massen sich da und dort ähnlich verhalten.

So unbewußt auch vielleicht dieser Analogiebeschluß erfolgt sein mag, er bietet doch jenen gemeinsamen Berührungspunkt, von welchem ausgehend die Begründung der zielbewußten Kolloidchemie durch *Graham*, den Vater dieser Lehren erfolgte Das eigentümliche Verhalten eines Industrieproduktes war es, welches Gelegenheit dazu bot, die Ursache des schon unerklärlichen Abweichens von der Regel forschend zu verfolgen, und das Resultat dieser Arbeiten war nun zunächst die Sonderstellung der Materie in zwei sich diametral gegenüberstehende Gruppen: Die Kristalloide und Kolloide.

Der Ausdruck „Leimseife" oder der allgemeinere Begriff Seifenleim, wie er ohne Rücksicht auf die Verwendungsmöglichkeit für alle Seifen gilt, die ein „S o l" bilden, erwies sich nicht nur als praktisch richtig, sondern als umso berechtigter, je tiefer die wissenschaftliche Forschung in dieses Gebiet eindringen konnte

Es zeigte sich, daß jene Gebilde, welche die wässerige Lösung fettsaurer Salze abzusetzen vermag, nicht mit den Kristallen identisch sind.

Auch hier hat die Technik dafür ihren besonderen Ausdruck gefunden: Bei den Kaliseifen werden diese sich ausscheidenden Agglomerate „Korn" genannt. Sie sind keine Polyeder mit bestimmbaren

Ecken, Kanten und Flächen, sondern eher kleinste Kugeln, Stäbchen, Zylinder und aus diesen Elementarformen zusammengesetzte Gestalten, ähnlich jenen, die durch die Lebensfähigkeit der Organismen im Leibe der Pflanzen- und Tierwelt ausgeschieden werden.

Man fand weiterhin die Möglichkeit der Teilung der Seifenlösung entweder in koexistierende Faktoren, wie den Fluß und Kern der Eschwegerseife wie auch der Kernseife, die geschichteten Systeme von Kern und Leimniederschlag, es traten Sorptionserscheinungen auf, die wesentliche Veränderung von Härte und Farbe der Seife bedingen können Alles Erscheinungen, deren Zutagetreten das Gebiet der Seifen den Kolloiden zuführte.

Aber auch die Schaumkraft und Waschkraft der Seife sind Funktionen kolloider Beschaffenheit.

Findet nun einerseits die auszuübende Technik Ursache, sich mit dem Gebiete der Kolloidchemie vertraut zu machen, so ist es auch andererseits für die Kolloidchemie von Bedeutung, ihre Erscheinungen vom Standpunkte experimenteller Forschungen auf dem Gebiete kolloider fettsaurer Salze zu beleuchten.

Selbst die Erzeugung der Materialien — Öle und Fette — für die Industrie ist an Kolloidchemie und insbesondere an die Kolloidchemie des Lebens gebunden und dürfte in der Zukunft noch viel größere Bedeutung erlangen, wenn die Darstellung der Fette nicht allein dem natürlichen Walten überlassen werden soll, sondern durch künstliche Hilfsmittel zum Teile erhöht, zum Teile durch besondere Züchtung jener Existenzen vermehrt werden soll, deren Lebensprozeß eben darin besteht, Fette zu produzieren.

Vorstellung der Atome im Raume.

Der Grundpfeiler der Naturerkenntnis ist die Anschauung, daß unsere Welt aus diskreten Teilchen — den Atomen — aufgebaut ist. Die Substanzen, chemische Individuen, Körper oder wie wir sonst die im Raume sich abhebenden und von uns wahrnehmbaren Teile, die sich uns gasförmig, flüssig oder fest darbieten, nennen, sind nicht, wie es uns der Augenschein vorführt, Gebilde, in welchen sich die Teilchen, aus denen sie zusammengesetzt sind, eng berühren. Vielmehr sind diese Teilchen frei schwebend, und ihre Entfernung voneinander ist eine ihr eigenes Volumen vielfach übersteigende Größe. Es ist also in den Gebieten dieser kleinsten Dimensionen ein ähnliches Spiel zu finden, wie es sich in den Riesendimensionen der Himmelskörper zeigt. Auch hier haben wir jene uns ungeheuer groß erscheinenden Einheiten, deren Entfernung voneinander ein Vielfaches ihrer eigenen diametralen Dimension erreicht. Trotz dieser großen Entfernung bilden diese Gestirne miteinander Systeme höherer Ordnung — etwa wie unser Sonnensystem —, deren Abstände voneinander durch wechselwirkende Kräfte bedingt werden. Diese gegenseitige Gravitation der schwebenden Masseneinheiten, die wir in den kleinen Dimensionen als Attraktion bezeichnen, ist jener Faktor, der uns die Beständigkeit solcher Körpersysteme vorspiegelt, und da ein solcher Komplex im Raume unter gleichbleibenden Bedingungen einen gleichen Raumteil für sich in Anspruch nimmt, der unseren Sinnen scharf umgrenzt und abgesondert erscheint, so gelangen wir durch direkte Sinneswahrnehmung zum Begriff einer kontinuierlichen Erfüllung des Raumes durch die Körperwelt.

Die Atomtheorie, die, schon in der alten spekulativen griechischen Philosophie wurzelnd, später verworfen wurde, um in unseren Tagen wieder, in ihrem Prinzip unersetzlich, ihren Platz unter den regierenden Grundgedanken der Naturwissenschaften einzunehmen, führt uns gegenüber dem unverläßlichen Bilde des Augenscheines zur Annahme, daß die Raumerfüllung der Körper eine diskontinuierliche ist.

Die Theorie der diskreten Atome, die den einheitlichen Gedanken in sich schließt, daß sämtliche Veränderungen im ganzen Weltall nichts anderes sind als die wechselnden Beziehungen zwischen den Atomen zueinander im Raume, welche Erscheinung wir Bewegung nennen, und ihre Ursache: die Energie lehrt uns, daß unsere Welt die Welt der Diskontinuitäten ist Die wechselreiche Möglichkeit der Verschiebung von Massenteilchen in einem Raumgebilde ist eben nur dann möglich, wenn diese Teilchen voneinander ganz abgesondert im Raum frei schweben und sich gegenseitig unbehindert bewegen können.

Diese kleinsten Einheiten, die wir uns jede für sich schwebend im Weltenraume vorstellen, hat man einmal mit dem Namen Atom bedacht; später stellte man sich diese Atome zu Molekeln gruppiert vor und nahm als die kleinste in der Wirklichkeit existenzfähige Einheit die Molekel an. Wir wollen uns hier über diese Benennungen aus bestimmten Gründen hinwegsetzen, um allen hier unnötigen Komplikationen aus dem Wege zu gehen, die für unsere Ausführungen nicht von Bedeutung sind, und diejenigen kleinsten substanziellen Einheiten, die im Raume freischwebend in ihrer Summe das ponderabile Wesen der Körperwelt bedingen, als „materielle Schwebeeinheiten" ansprechen.

Nur dann werden wir uns des Begriffes „Atom" oder „Molekel" bedienen, wenn es sich um ganz bestimmte Arten dieser Einheiten handeln wird, etwa um Molekeln des Kohlenstoffes oder um Atome des Wasserstoffes.

Die Möglichkeit unseres Denkens reicht in den kleinen Dimensionen ebensoweit wie die Möglichkeit Beobachtung mit dem Augenschein in den großen Dimensionen.

Wir wissen, daß die Ereignisse der großen Welt, des „Makrokosmos", auf die Bewegung der großen Welteinheiten zurückzuführen sind, und wir wissen auch, daß die einzelnen Einheiten sich zunächst um ihre eigene Achse drehen, dann um eine bestimmte Laufbahn in ihrem Planetensysteme, und daß weiterhin die Planetensysteme wieder als größere Einheiten gegenseitig bedingte Bewegungen ausführen. Der Wechsel der Dinge ist also durch eine gegenseitig abhängige Bewegung bedingt, die umso vielseitiger ausfällt, je größer die Zahl der sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren ist. Wenn wir uns nun vorstellen, daß in einem Kubikzentimeter Flüssigkeit Milliarden bewegter und so auch bewegender Schwebeteilchen vorhanden sind, und auf diesen Kubikzentimeter Flüssigkeit ihre ganze Umgebung mit ihren bewegten materiellen Schwebeteilchen Wirkungen auszuüben vermag, so muß uns die Mannigfaltigkeit klar werden, die uns in Form der großen Fülle chemischer Individuen entgegentritt.

Diese gegenseitigen Verschiebungen der materiellen Einheiten spielen sich im Raume ab. Unter Raum verstehen wir die Kategorie, die drei Dimensionen hat, jene der Länge, Breite und Höhe, die von diesem Inhalt abstrahiert vollständig leer und unbeweglich ist.

Wir sind nun so zu drei Faktoren gelangt, mit deren Hilfe wir uns die Erscheinungen vorstellen können

1. Die materiellen Schwebeteilchen (Materie)
2. Die Bewegung (Energie)
3. Der Raum.

Um uns ein Bild darüber zu schaffen, wie sich die Wissenschaft in ihrer Entwicklung dieser Faktoren bediente und sie allmählich in den Bereich ihrer Darlegungen einführt, wollen wir uns die Entwicklung der Kohlenstoffchemie in großen Zügen vor Augen führen.

Man fand, daß der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff die einfachste Verbindung im Methan einzugehen vermag. Die quantitative

Ausdrucksweise dieser Verbindung entspricht dem Formelbilde CH_4. Dieses Formelbild besagt, daß auf 1 Atom Kohlenstoff 4 Atome Wasserstoff entfallen, gleichgültig unter welchen Bedingungen dieser gasförmige Körper entstehen mag.

Um dieses quantitative Formelbild auch qualitativ auszudrücken, schreibt man es auch in der Weise, daß man, von der Annahme ausgehend, daß der Kohlenstoff entsprechend seiner Eigenschaft, auf 1 Atom 4 Atome des Wasserstoffes binden zu können, 4 Valenzen habe, die, gleich Armen in vier Richtungen verteilt, je ein Atom Wasserstoff an sich ketten:

```
    H
    |
H — C — H
    |
    H
```

Wir gelangen so zu einer Strukturformel und zwar einer solchen in der Ebene. Wie wir wissen kann durch die Eigenschaft der Kettenbildung des Kohlenstoffes diese ebene Strukturformel für eine äußerst große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen verwendet werden. Nun langte aber für eine große Anzahl von chemischen Individuen die Vorstellung der Kohlenstoffverbindungen in der Ebene nicht aus, und man mußte eine Art der Vorstellung suchen, die die Konstellation der Komponenten der Kohlenstoffverbindungen auf den Raum zu beziehen gestattete.

Da man nun fand, daß die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffes gleichwertig sind, so suchte man einen kristallographischen Ausdruck für diese experimentelle Tatsache und fand es am zweckdienlichsten, das Kohlenstoffatom mit seinen Wirkungen in Form eines Tetraeders darzustellen.

Kekulé, der sich solcher Modelle bediente, veranschaulichte das Kohlenstoffatom als schwarze Kugel, in der Mitte eines Tetraeders gedacht. Die Wertigkeiten des Kohlenstoffes werden durch vier lange, mit der Kugel verbundene Stifte gekennzeichnet, die wieder senkrecht aufeinander stehen, nicht in einer Ebene liegen, sondern derartig gelagert sind, daß die durch ihre freien Endpunkte gelegten Ebenen ein reguläres Tetraeder umgrenzen.

Die Einführung des Raumbegriffes in die organische Chemie und die sich darauf gründenden Lehren des asymmetrischen Kohlenstoffatoms von *van't Hoff* und *Le Belle* konnten es erst erklären, daß ungeachtet der gleichen prozentuellen Zusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung ihr individueller Charakter durch die r ä u m l i c h e A n o r d n u n g der Bestandteile so wesentlich beeinflußt werden kann, daß daraus mehrere Individuen hervorzugehen vermögen. So kennen wir die Malein- und Fumarsäure, die Milchsäuren, die Weinsäuren usw., ein reiches Gebiet der organischen Chemie, deren Existenz lediglich der räumlichen Konfiguration der sie bedingenden Bestandteile zuzuschreiben ist.

Diese Verhältnisse, welche hier klar zu Tage treten, sind nichts anderes als Ausdrücke der raumsymmetrischen Verteilung.

Die Individuen unterscheiden sich nicht durch die Art oder Menge der in ihnen enthaltenen Bestandteile, sondern lediglich durch die Art der Anordnung derselben im Raume.

Ihr individueller Charakter ist also nicht eine Folgeerscheinung ihrer materiellen Komposition, sondern eine Folgeerscheinung ihres Zustandes.

Aber nicht nur so komplizierte Gebilde wie die genannten Kohlenstoffverbindungen vermögen verschiedene Existenzformen anzunehmen, sondern auch jene einfachen Gebilde, die wir weiter in verschieden sich verhaltende Teile nicht mehr zerlegen können, und deshalb als Elemente bezeichnen. Wir kennen viele Elemente in allotropen Modifikationen, so den Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon etc., die alle durch eine bestimmte Art der Kristallisation, des spezifischen Gewichtes, der Härte, Farbe und auch physiologischer Wirkung gekennzeichnet sind und in ihren Wirkungen oft mehr voneinander abweichen als zwei benachbarte Elemente des periodischen Systems. Daraus folgt, daß der Zustand der Koexistenz materieller Systeme von ausschlaggebender Bedeutung für die Anwendung unserer Kenntnisse ist, und die Lehre von den Zuständen der Materie einen der wichtigsten Angelpunkte der Wissenschaft und Technik bildet.

Der Zustand der Materie.

Unter dem Zustand der Materie haben wir, wie ich vorhin auseinandersetzte, die Beziehungen zu betrachten, die zwischen den einzelnen Schwebeteilchen ihrer Masse, auf den Raum bezogen, bestehen.

Die Kristallographie ist diejenige Wissenschaft, die sich mit diesen Beziehungen sehr eingehend beschäftigt. Man fand schon lange, daß zwischen dem äußeren Habitus eines Körpers und in diesem Falle speziell eines Minerals und seinen inneren Eigenschaften Beziehungen bestehen müssen, deren Ausdruck eben die kristallographischen Formen seien, in welchen die Mineralien in so prägnanter Weise ausgebildet erscheinen.

Der Abbé *Hauy*, der sich mit diesen Relationen befaßte, hielt die Kristalle für den Ausdruck einer Summe, die entsteht, wenn ganz gleichartig gestaltete Einheiten kleiner Größenordnungen sich aneinander legen und sich so zu einem Kristall makroskopischer Größe vereinigen Diese kleinsten Einheiten seien die Atome oder Molekeln, die an sich schon jene Form besaßen, wie sie der makroskopische Kristall besitzt. Ein großer Würfel entstünde demnach einfach in der Weise, daß eine Anzahl kleiner Wurfel sich eng aneinanderreihen, bis ein Würfel makroskopischer Sichtbarkeit erreicht ist.

Er erklärte aber auch, daß aus Würfeln der kleinsten Größenordnungen ein Oktaeder oder Rhombendodekaeder entstehen könne, wenn während des Wachstumes Störungen eintreten, die zur Gruppierung dieser Kristallformen führen.

Die *Hauy'*sche Crescens-Theorie hatte große Fehler. Sie nahm zunächst an, daß die kleinen materiellen Teile miteinander förmlich verkleben und dann als Atom oder Molekel selbst schon in ihrem materiellen Schwebeteilchen geformt seien, und die Kristallisation nichts anderes als eine Apposition dieser kleinsten Teilchen sei. Es geht aus dieser Auffassung hervor, daß sie gegen die Diskontinuität der Materie aufgestellt war und mit der Atomtheorie nicht in Einklang gebracht werden kann.

Die Haltlosigkeit der *Hauy*'schen Appositionslehre geht aber auch daraus hervor, daß ein und dieselbe Substanz in verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren kann, wie der Schwefel, ja sogar eine Umwandlung von einem Kristallsystem in das andere erfahren kann, was nur dann moglich ist, wenn die Kristallform ein Ausdruck der gegenseitigen Einwirkungen von Energie auf Materie ist, die auf den Raum bezogen, in wechselreiche Relationen zueinander treten können, aus denen nicht nur ein Wechsel der Kristallform, sondern auch ein Wechsel des Kristallsystems bei ein und demselben Stoff eintreten kann.

Hauy sah also in der Kristallform nichts anderes als den Ausdruck summierter materieller Eigenschaften.

Die *Hauy*'sche Ansicht ist verlassen, und an ihre Stelle tritt die Theorie, nach welcher die Kristallform ein Ausdruck des Zustandes der Materie ist.

Ganz analog wie in der Kristallographie entwickeln sich die Ansichten in der Kolloidchemie.

Graham hielt die Kolloide für durch ihren Chemismus oder durch ihren materiellen Inhalt charakterisierte Körperklassen, die streng von jenen geschieden werden müssen, denen die Fähigkeit des Kristallisierens zukommt.

Daraus ergäbe sich, daß Eiweiß kolloid sein müsse, weil es eben Eiweiß ist, und Kochsalz kristallisieren musse, weil es, aus Na und Cl bestehend, das chemische Individuum NaCl ergibt. Dieses Individuum ist aber kristallinisch unter allen Bedingungen, da die Kristallinität eine Funktion seiner materiellen Existenz ist.

Nun fand man aber, daß Eiweiß kristallinisch sein und andererseits Kochsalz sehr charakteristisch kolloid erhalten werden kann.

Da es bei vielen Körpern schließlich möglich wird, sie bald kolloid, bald kristallinisch zu gestalten, so mußte auch hier die Ansicht Platz greifen, daß Kolloidität keine Eigenschaft der Materie, sondern ein Zustand derselben ist, in welchen jedes materielle System prinzipiell versetzt werden kann.

Diese Erkenntnis, daß der kolloide Zustand einen allgemein möglichen Zustand der Materie darstellt, ist das Verdienst des russischen Forschers *P. P. von Weimarn.*

Jede Substanz, jeder chemische Körper kann ebenso gut kolloid wie kristalloid vorkommen oder erzeugt werden, wenn wir uns nur Mühe geben, diejenigen Bedingungen zu ermitteln, welche für den einen oder den anderen Zustand wesentlich sind.

Es gibt also nicht kolloide und ebenso nicht ausschließlich kristalloide Körper, hingegen gibt es Substanzen im kolloiden oder kristalloiden Zustande.

(Man darf hier nicht vergessen, daß praktische Schwierigkeiten gegeben sein können, eine Substanz vom kolloiden in den kristalloiden Zustand überzuführen oder umgekehrt. Diese Fälle, welche gegenüber der großen Fülle von Möglichkeiten verschwindend genug sind, zählen zu den Ausnahmen, die noch der praktischen Durchführung harren oder sind durch die Labilität der Substanz bedingt, deren Existenzbedingungen innerhalb kleiner Grenzen liegen.)

Wie wir von Materie im gasförmigen, flüssigen oder festen Zustande sprechen, so können wir nun ebenso allgemeiner von Materie im kolloiden Zustande sprechen, und ebenso, wie wir von Gasen und Flüssigkeiten sprechen und ihre allgemeinen Gesetze ableiten, ohne ein bestimmtes Gas als Unterlage zu nehmen, so können wir auch abstrahierend vom materiellen Anteile über Kolloide sprechen. Nicht die Materie an sich ist kolloid, sondern die Bedingungen, unter denen sie jeweilig zu existieren vermag, können Erscheinungen hervortreten lassen, die uns das ganz allgemeine Bild entwerfen, welches wir als den kolloiden Zustand erkennen wollen.

Die Raumhypothese als Hilfsbegriff.

Im vorigen Kapitel habe ich mich darauf bezogen, daß die Erklärung der organischen Verbindungen auf der Annahme beruht, daß wir uns das Kohlenstoffatom in ein Tetraeder versetzt denken und dieses Anschauungsbild zur Erklärung derjenigen Zustände benutzen, die in der organischen Chemie zu verschieden gearteten Individuen gleicher quantitativer Zusammensetzung führen. Die Methode, welche wir dazu benützen, ist die Symmetrie des Raumes. Je nachdem die einzelnen Gruppen zueinander im Raum verteilt sind, lassen sich diese Gebilde mit ihren Eigenschaften ableiten.

Es muß nun die Frage aufgeworfen werden: Wodurch rechtfertigen wir diese Annahmen? Wir müssen betonen, daß diese Annahmen keinesfalls etwa experimentell bewiesen sind und niemand eine Kohlenstoffkette, einen Benzolring oder etwa die Valenzlinien der Tetraederform beobachtet hat.

Es sind Annahmen, um die experimentellen Tatsachen begreifen zu können; sie sind die Brücken, vom Experiment aus bis an die Grenze des Unbekannten geschlagen, um festen Boden fassen zu können. Sie gestatten, scheinbar sich fernstehende Resultate unter einen Gesichtspunkt zu stellen, und helfen so, tiefer in die Natur eindringen zu konnen.

Wir werden zur Erklärung der Erscheinungen kolloider Gebilde ein ähnliches Hilfsmittel nehmen, eine bildliche Darstellung der räumlichen Anordnung der Schwebeteilchen.

Nur müssen wir uns dessen im vorhinein bewußt sein, daß es sich hier nicht um ein experimentelles Material handelt, sondern lediglich um eine Denkarbeit, die, vom Experiment ausgehend, das Wesen der Naturerscheinungen bildlich darstellt, zu dem Zwecke,

das Wirken von Materie und Energie aufeinander im Raume so darzustellen, daß sich daraus die lange Reihe des Vergehens und Entstehens in der Natur ohne Schwierigkeiten ableiten läßt.

Es wird dadurch ein gemeinsamer Aussichtspunkt geschaffen, der es gestattet, von dort aus gesehen die Änderungen besichtigen zu können, die sich scheinbar voneinander ganz unabhängig, ja diametral verschieden zeigen, und deren Zusammenhang uns nur dann klar werden kann, wenn wir die Fäden des Experimentes und der Erfahrung sammeln und sie gleichsam wie Lichtstrahlen durch eine Linse in einem gemeinsamen Brennpunkt vereinigen.

Dieser Sammelpunkt ist eben die Symmetrie des Raumes. Je nach dem, wie sich die einzelnen Schwebeteilchen eines Körpersystems gegenseitig zueinander im Raume stellen und wie sie durch die Einwirkung von Energiequanten, die neu in das System hineingelangen oder dem System entzogen werden, gezwungen sind, einen größeren oder kleineren Raumteil zu beanspruchen, so werden sie ihre gegenseitige Konstellation oder Konfiguration ändern müssen, um, sich den jeweiligen Verhältnissen anpassend, mit sich und ihrer Umgebung im Gleichgewicht zu sein.

Ehe wir diesen leitenden Grundgedanken des kolloiden Zustandes der Materie erklären, wollen wir zunächst den kolloiden Zustand beschreiben und die Auffassungen und Gesichtspunkte wiedergeben, die zur Einreihung des kolloiden Zustandes in unsere Wissenschaft dienen.

Die Entwicklung der kolloiden Begriffe.

Graham hat als erster systematisch Beobachtungen darüber durchgeführt, wie sich verschiedene chemische Individuen — Substanzen — bei der Diffusion bezw. bei der Dialyse verhalten.

Schichtet man zwei Flüssigkeiten, die miteinander mischbar sind, etwa Alkohol über Wasser, mit entsprechender Vorsicht so übereinander, daß die leichtere auf der schwereren schwimmt, so findet man, daß ohne das Hinzutun äußerer Kräfte und gegen die Schwere der Flüssigkeiten diese sich selbsttätig in Bewegung setzen, und daß eine allmählich fortschreitende und zum Schlusse vollständig gleichmäßige Mischung dieser geschichteten Flüssigkeiten eintritt. Diese von Schicht zu Schicht selbsttätig fortschreitende Mischung zweier Flüssigkeiten bis zum Eintritt in eine gleichmäßige Lösung nennt man „Diffusion".

Als *Graham* diese Erscheinung systematisch verfolgte, fand er, daß dieser Vorgang nicht bei allen Systemen gleichmäßig auftritt. Während eine große Anzahl von Körpern ineinander diffundierte, gab es andere, deren Diffusionsgeschwindigkeit so gering war, daß sie fast an der Grenze der Meßbarkeit anlangte.

Da die Untersuchung der Systeme durch freie Diffusion große Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung ergibt, versuchte *Graham*, diesen Vorgang so zu leiten, daß ohne Beeinträchtigung des Wesens des Vorganges der gegenseitige Durchdringungsvorgang von denjenigen störenden Faktoren befreit wurde, die bei der

Überschichtung schwer vermieden werden können, wie Erschütterung und ungleichmäßige Temperatur der Komponenten. Er fand, daß die Diffusion ganz ähnlich stattfindet, wenn der eine Reaktionskomponent in Form einer sehr verdünnten Gallerte zur Anwendung gelangt.

Nimmt man etwa eine 2 %ige Lösung von isländischem Moos, filtriert die Lösung heiß durch ein Papierfilter und füllt damit Reagenzröhren bis zur Hälfte ihres Inhaltes, so erhält man eine eben gallertartig erstarrende, fast farblos durchsichtige Lösung. Schichtet man darüber die gefärbte wässerige Lösung irgendeines Salzes einer Säure oder Base, beispielsweise Chromsäure, Kupfersulfat, so findet man, daß sich die Gallerte stufenweise verfärbt zum Zeichen, daß die Diffusion auch hier, etwas verlangsamt vor sich geht.

Bringt man aber über eine solche Gallerte die Lösung von Kongorot, einen intensiven Farbstoff, so kann man beobachten, daß die Geschwindigkeit der Diffusion bis zu einer kaum merkbaren Anfärbung gesunken ist.

Graham führte noch eine dritte Art von Versuchen aus; er schaltete zwischen die zu untersuchenden Lösungskomponenten eine Membrane ein und zwar eine solche, die vom Lösungsmittel benetzt wird. Zu seinen Versuchen bediente er sich eines Glaszylinders, dessen Boden durch eine Schweinsblase gebildet wurde, die an den Zylinder festgebunden war. In diesen Zylinder füllte er die Lösung und tauchte das Ganze in eine Wanne, welche das reine Lösungsmittel enthielt. Diese experimentelle Anordnung nannte *Graham* „Dialysator", das Experiment selbst, welches eine Diffusion durch Membranen darstellt, nannte er „Dialyse".

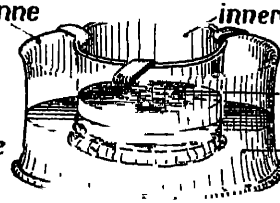


Fig. 1. Dialysator.

Gleichgültig, welche Art der Versuchsanordnung zur Anwendung gelangte, konnte *Graham* experimentell feststellen, daß zwischen gewissen Systemen die Diffusion mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich ging, während bei anderen Versuchen die Meßbarkeit der Geschwindigkeit kaum mehr möglich gewesen war.

Als er nun eine größere Anzahl von Körpersystemen diesen Versuchen unterzogen hatte, suchte er nach anderen Merkmalen, die parallel mit diesem verschiedenartigen Verhalten sind.

Er fand zunächst, daß die Substanzen, denen das Vermögen zukommt, in wohl ausgebildeten Kristallen sich aus ihren Lösungen auszuscheiden, auch mit merkbarer Geschwindigkeit dialysieren, an-

dererseits fand er, daß denjenigen Substanzen, die nicht zu kristallisieren vermögen, gleichzeitig die Fähigkeit der Diffusion abgeht. So dialysierten bezw. diffundierten Kochsalz und Zucker, es diffundierten aber nicht Leim, Eiweiß und Kieselsäure.

Diese ersten Erfahrungstatsachen dienten *Graham* zur Einteilung der materiellen Systeme, die er in zwei Gruppen teilte. Die erste Gruppe nannte er „Kristalloide", die zweite „Kolloide". Damit war die Kolloidität als Eigenschaft des materiellen Systems gekennzeichnet und gleichzeitig gesagt, daß ein Körper entweder als Kolloid oder aber als Kristalloid bestehen kann. Unmoglich und gegensätzlich erschien es *Graham* daß dieselbe Substanz einmal kolloid, das andere Mal kristalloid erscheinen könne.

Verfolgen wir die Versuche *Grahams* mit gebührender Aufmerksamkeit und versetzen uns in den Gedankengang, der sich an die Tatsachen dieser Experimente anschließt, so werden wir folgendes Bild erhalten müssen.

Die zwei geschichteten Flussigkeiten, von denen die schwerere im unteren Teile des Gefäßes gegeben ist, die leichtere auf dieser schwimmt, können sich nur dadurch vereinigen — diffundieren —, wenn eine von der Schwerkraft unabhängige Bewegungsgröße vorhanden ist, die begünstigt durch eine attraktive Neigung der Schwebeteilchen in beiden Systemen schließlich zu einer gleichmäßigen Durchdringung — Lösung — der beiden geschichteten Komponenten führt.

Betrachten wir bei der Dialyse die Erscheinungen, so kommen wir zur Vorstellung, daß wir uns die Membrane als Netz vorstellen können, dessen Maschenweite derartig gestaltet ist, daß nur Teilchen bestimmter Größe durch die Augen des Netzes hindurchschlüpfen können, nämlich nur diejenigen, die eben kleiner als die Öffnungen des Netzes sind. Die größeren hingegen müssen zurückbleiben.

Man müßte für den ersten Fall annehmen, daß die Kristalloide Schwebeteilchen mit großer Stoßkraft und Geschwindigkeit besitzen, die Kolloide hingegen Schwebeteilchen mit kleiner Geschwindigkeit.

Für den zweiten beschriebenen Fall hingegen wäre es wunschenswert anzunehmen, daß die Schwebeteilchen der Kristalloide in ihrer Lösung recht klein seien im Verhältnis zu den Teilchen, die in einer kolloiden Lösung schweben.

Diese Konsequenzen zog nun *Graham* aus den Resultaten seiner Untersuchungen.

Als prinzipielle Ursache der Gegenüberstellung materieller Existenzmöglichkeit nimmt *Graham* eine große inerte Molekel in den kolloiden Systemen an, die vermöge ihres Volumens und ihrer geringen Bewegungsgröße oder Wucht bei Versuchen, sich aus ihrem Milieu zu entfernen, sich passiv verhält.

Diese fast an der Grenze der Regungslosigkeit erscheinende Schwebeeinheit wurde nun auch auf diese Eigenschaft untersucht.

Es zeigte sich, daß diese Einheiten im elektrischen Felde weit hinter der Beweglichkeit derjenigen Substanzen zurücktreten, die zu kristallisieren vermögen.

Andererseits zeigte sich auch bei der Bestimmung der Molekulargröße, daß die von *Graham* untersuchten Kolloide Molekulargrößen — wenn überhaupt bestimmbar — von mehreren tausend Einheiten aufwiesen. Einleuchtend erschien die Sache besonders bei der Untersuchung von Leim und Eiweiß, deren komplizierte chemische Beschaffenheit diese Anschauung zu rechtfertigen schien.

Daß nun eine so große Schwebeeinheit, die sich aus tausenden kleiner Komponenten aufbaut, schwer beweglich ist und ihrer Zusammensetzung zu charakterisierbaren Polyedern viele Schwierigkeiten entgegenstehen, war auch eine Folgerung, deren Leichtfaßlichkeit nicht zu fern lag.

Diese in ihren bedeutendsten Ergebnissen angeführten Arbeiten *Grahams* entwickelten ganz neue Gebiete, die auf weitere Forschungen ebenso befruchtend wirkten, wie sie auch ein weites Feld dem wissenschaftlichen Streite darboten.

Im Verlaufe dieser Arbeiten wurde gefunden, daß Kolloide nicht nur im Gebiete kompliziert zusammengesetzter chemischer Gebilde aufzutreten vermögen, wie beim Leim und Eiweiß, sondern daß auch einfachere Stoffe, ja selbst Elemente als Kolloide dargestellt werden können. So sind von fast allen Metallen kolloide Variationen bekannt, und auch sehr gut kristallisierende, sehr einfach zusammengesetzte Salze, wie beispielsweise Kochsalz, konnten ebenfalls als Kolloide erhalten werden.

Diese Resultate mußten dazu führen, die *Graham*'sche Ansicht über Kolloide entsprechend zu ändern.

Man mußte annehmen, daß nicht die Größe der Molekel einer Substanz die Bedingung für das Auftreten des kolloiden Zustandes ist, vielmehr die chemisch definierte Molekel und deren Größe für die kolloide Beschaffenheit nicht in Betracht zu ziehen ist.

Es wurde auch gefunden, daß man durch bestimmte Eingriffe ganz allgemein gültige Methoden ausarbeiten kann, die die verschiedensten Substanzen in Kolloide verwandeln, und die man in der Kolloidchemie als Kondensations- und Dissipationsmethoden bezeichnet, und so kann man an Hand eines überaus reichen experimentellen Materials zu der Überzeugung, daß die Beschaffenheit der chemischen Molekel fur die kolloide Natur eines Lösungssystems nicht von ausschlaggebender Natur zu sein vermag.

Man schlug nun zur Entwirrung dieser Frage einen anderen Weg ein.

Während *Graham* die physikalische Beschaffenheit der Molekel — ihre Größe bezw ihr Volumen und ihre Wucht — als unterscheidendes Merkmal hervorzuheben versuchte, knüpfen die modernen Anschauungen an die Möglichkeiten der Koexistenz zwischen den beiden Faktoren der Lösung — dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff — an und suchen die Ursachen der kolloiden Löslichkeit durch die verschiedenen Modalitäten des Lösungszustandes zu erklären.

Zerreiben wir Quarzsand sehr fein und schütteln dieses feine Pulver mit Wasser, so entsteht eine Aufschlämmung, wie sie in der Natur von vielen Flüssen insbesondere nach Regenperioden geführt wird. Diese Flüssigkeiten erscheinen trüb und lassen ihren heteroge-

nen Charakter schon dem bloßen Auge ohne weiteres erkennen. Lassen wir sie kurze Zeit in Ruhe, so scheidet sich der suspendierte Teil dieser Aufschlämmung ab, er sinkt zu Boden, und darüber steht das klare Wasser. Schütteln wir Öl und Wasser kräftig zusammen, die jedes für sich klar erscheinen, so erhalten wir eine mehr oder minder opake, milchig trübe Flüssigkeit. Auch hier wird nach kürzerem oder längerem Stehen eine Sonderung stattfinden, die zum Schlusse aus klarem Wasser mit darauf schwimmender klarer Ölschicht bestehen wird.

Im ersten Falle haben wir eine Aufschlämmung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit, im zweiten Falle eine Aufschlämmung zweier Flüssigkeiten gegeben.

Die erste makroskopische heterogene Mischung nennt man „Suspension", die zweite „Emulsion".

Bringt man die Suspension von zerriebenen Quarzkörnchen auf ein Filter, so kann man den Prozeß der Sonderung noch beschleunigen. Auf dem Filter bleiben die feinen Körnchen als Pulver liegen, während das reine Wasser durchgeht; bekanntlich eine Operation, die allgemein zur Reinigung des Trinkwassers für Wasserleitungen stattfindet und in großem Maßstabe zur Ausführung gelangt.

Man kann dieselbe Erfahrung machen, wenn man groben Ruß, etwa Ofenruß in Wasser aufschlämmt und hierauf das Wasser filtriert. Auch hier bekommt man nach der Filtration wieder ganz klares, staubfreies Wasser.

Nimmt man aber statt des groben Ofenrußes sehr feinen Lampenruß, wie er zu Stangen geformt als chinesische Tusche käuflich ist, und reibt diese Tusche in einem Porzellanschälchen mit Wasser, so erhält man eine tiefschwarze, undurchsichtige Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit kann man Stunden, Tage, ja Wochen stehen lassen, ohne daß sich davon reines, farbloses Wasser abheben würde. Bringt man diese als flüssige Tusche im Handel befindliche Flüssigkeit auf ein Filter, so kann man hier auch konstatieren, daß durch das Filter nicht reines Wasser, sondern eine schwarze opake Flüssigkeit abläuft.

Wenn wir diese Flüssigkeit verdünnen und unters Mikroskop bringen, so können wir jedoch sehen, daß es sich hier um eine ganz feine Aufschlämmung, also um eine mechanische Zerteilung von festen Flöckchen im klaren Wasser handelt.

Wir werden dasselbe finden, wenn wir irgendeine Emulsion durch das Filter schicken und dann der mikroskopischen Untersuchung unterwerfen.

Während also die grobe Aufschlämmung einer festen oder flüssigen Substanz sehr labil ist, d. h. nur ganz kurze Zeit koexistieren kann, haben wir gesehen, daß derselbe Stoff in viel feinerer Zerteilung eine Koexistenz von viel größerer Dauer einzugehen vermag und der Sonderung in seine Komponenten durch das Filter schon Schwierigkeiten bietet oder die Sonderung überhaupt nicht gestattet. Die Ursache, die hier wirkt, ist zweifellos die Feinheit seiner Verteilung.

Nun können wir beispielsweise Gold so fein verteilen, daß es eine vollkommen klare, dem freien Auge homogen erscheinende, prachtvoll gefärbte durchsichtige Lösung bildet. Wir können diese Lösung filtrieren und zwar ebenso gut durch Papierfilter, wie durch feinere Filter, die man als Porzellan- und Tonkerzen bezeichnet, ohne daß der Lösungszustand der schwebenden Goldteilchen geändert wird. Bringen wir diese klare Lösung unter das empfindlichste Mikroskop, so bleibt sie ebenso leer, d. h. wir können in ihr ebensowenig Goldteilchen wahrnehmen wie reines Lösungsmittel. Diese Goldteilchen sind also so klein, daß sie selbst im besten Mikroskop nicht mehr sichtbar erscheinen.

Um in einem Mikroskop noch Teilchen voneinander unterscheiden zu können, ist es notwendig, daß die Dimensionen der Teilchen nicht unterhalb der halben Wellenlänge des Lichtes liegen. Die äußerste Grenze der Sichtbarkeit des Mikroskops beträgt unter Anwendung der mannigfachsten technischen Hilfsmittel einen zehntausendstel Millimeter oder 0,1 μ = ein zehntel Mikron.

Was unterhalb dieser Grenze liegt, wird im Mikroskop nicht mehr „aufgelöst" und kann nicht mehr beobachtet werden.

Man kann aber die Grenzen der Beobachtungsmöglichkeit verschieben, wenn man Dunkelfeldbeleuchtung anwendet, deren Benutzung das sogenannte Tyndall-Phänomen zu Grunde liegt. Lassen wir in einem Raum, der staubfreie Luft oder ein anderes ganz reines Gas oder eine ganz reine Flüssigkeit, etwa Wasser, enthält, einen Lichtstrahl einfallen, so ist dessen Weg, von der Seite aus beobachtet, nicht zu sehen. Solche Medien, die den Lichtstrahl nicht beobachten lassen, bezeichnet man als optisch leer. Enthält aber das Gas oder die Flüssigkeit schwebende Teilchen, so zerstreuen diese Teilchen das Licht in alle Richtungen, indem sie selbst zu Lichtquellen werden, und dadurch wird der Weg des Lichtstrahls hauptsächlich von der Seite sichtbar. Diese Erscheinung ist jedem bekannt, der in ein Zimmer einfallende Lichtstrahlen seitlich beobachtete und darin die hell erscheinenden Staubkörnchen an ihren tanzenden Bewegungen beobachten konnte, die sonst dem freien Auge unsichtbar erscheinen.

Das Tyndall-Phänomen gab *Zsigmondy* und *Siedentopf* Anlaß zu Konstruktion eines optischen Apparates, der es gestattet, kleinere Teilchen zu sehen, als solche im gewöhnlichen Mikroskop sichtbar werden. Von einem gewöhnlichen Mikroskop unterscheidet sich das Ultramikroskop nur durch die Art der Beleuchtung. Im gewöhnlichen Mikroskop erscheint das Gesichtsfeld hell und der Gegenstand dunkel, während im Ultramikroskop umgekehrt das Gesichtsfeld dunkel und der beleuchtete Gegenstand hell erscheint. Durch den zu untersuchenden Gegenstand schickt man seitlich ein kräftiges Lichtbündel durch einen einstellbaren sehr dünnen Spalt und beobachtet dann durch das gewöhnliche Mikroskop den Weg dieser Strahlen.

Wir können so noch Teilchen erkennen, deren Durchmesser 6 $\mu\mu$ = 6/1 000 000 Millimeter beträgt. Diese Teilchen erscheinen als kleine, sehr helle Punkte oder Reifchen. Man kann sie einzeln beob-

achten, ja selbst zählen. Andererseits aber können sie nicht dazu dienen, die Gestalt des Gegenstandes daraus zu ermitteln, da sie weder in Gestalt noch in Größe den wirklichen Gegenstand widerspiegeln. Gegenüber den Mikronen, die im Mikroskop sichtbar werden, nennt man diese im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen „Amikronen".

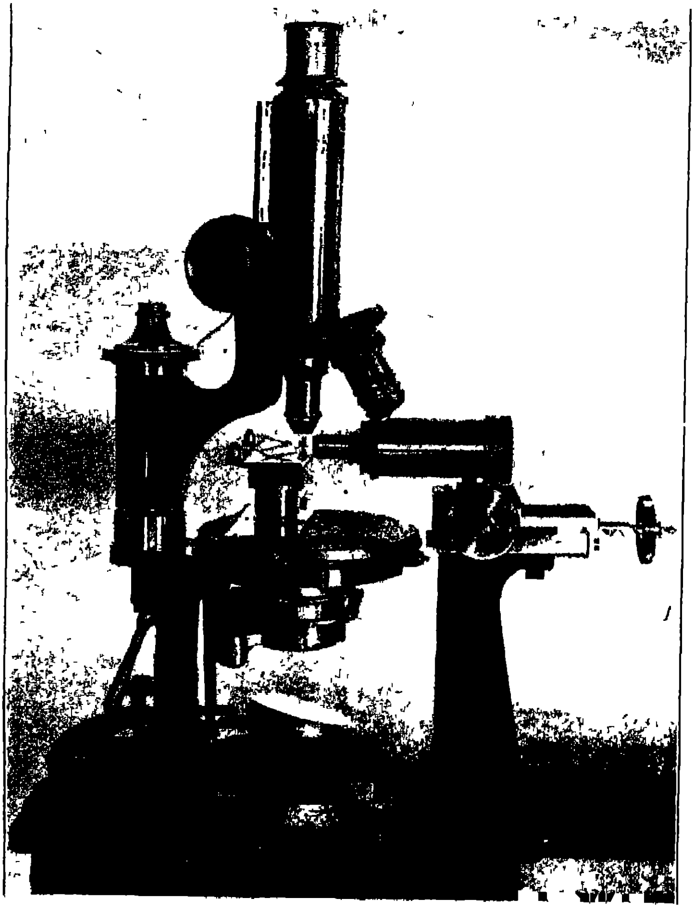


Fig. 2. Ultramikroskop.

Bringen wir die obenerwähnte Goldlösung in ein Ultramikroskop, so erscheinen die Amikronen desselben, von denen wir nun wissen, daß ihre Größe zwischen 0,1 μ bis 6 $\mu\mu$ liegen muß

Bringen wir nun eine sehr reine Lösung von Kochsalz unter das Ultramikroskop, so finden wir, daß diese Lösung ganz leer

bleibt. Es ist kein Amikron zu beobachten. Wenn wir also die Dimension der kleinen Kochsalzteilchen, im Wasser gelöst, an Hand der ultramikroskopischen Auflösbarkeit feststellen wollen, so können wir behaupten, daß diese Teilchen kleiner als $1\,\mu\mu$ oder 1/1 000 000 Millimeter sein müssen.

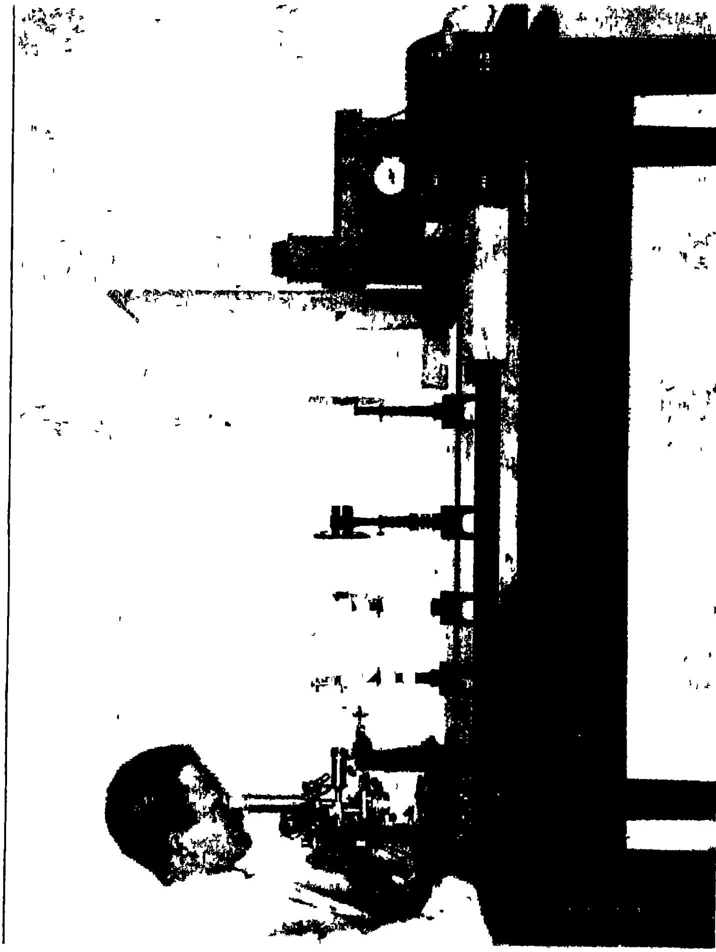


Fig. 3. Beobachtung mit dem Ultramikroskop.

Wir haben hier eine Reihe Beobachtungen ausgeführt, die von der Aufschlämmung des Sandes in Wasser bis zu einer Verteilung des Kochsalzes in Wasser gehen, und waren darauf bedacht, daß der eine Faktor dieser Koexistenz, d. i. derjenige, den wir in vielen kleinen Einheiten in die Koexistenz bringen, immer mehr verkleinert wird, bis wir schließlich zu so kleinen Einheiten

durch den Lösungsvorgang der wahren Lösung des Kochsalzes gelangen, daß wir die gelösten kleinen Teilchen nicht mehr mit dem am schärfsten beobachtenden bewaffneten Auge sehen konnten.

Wir haben hier Stoffe in Teilchen zerlegt, die von makroskopischer Sichtbarkeit bis zur ultramikroskopischen Unsichtbarkeit reichen, und so eine Reihe verschieden dimensionierter Koexistenzen geschaffen, deren Abgrenzung wir dadurch fixieren können, daß wir ihre Eigenschaften je nach den Sichtbarkeitsgrenzen untersuchen.

Diejenigen Koexistenzen, die wir in makroskopischen Dimensionen kennen, bezeichnen wir als Aufschlämmungen, mechanisch grobe Zerteilungen.

Ihre ganz allgemeine Eigenschaft ist, daß sie leicht durch intensive Trübung, opakes Verhalten, geringe Lebensdauer gekennzeichnet sind. Man sieht bei der Beobachtung die allmähliche Abnahme der diesen Teilchen durch Schütteln oder auf andere Weise verliehenen Bewegungsgeschwindigkeit, bis schließlich die Bewegung zum Stillstand kommt, und die suspendierten Teilchen sich nach oben oder nach unten ausscheiden.

Diese Systeme sind also äußerst labil.

Dimensionieren wir die schwebenden Teilchen kleiner, sodaß sie für das Auge nicht mehr sichtbar, wohl aber durch das Mikroskop auflösbar erscheinen, so erhalten wir diejenigen Koexistenzen, die wir unter dem Namen Suspensionen und Emulsionen kennen. Diese erscheinen auch trüb oder opak, milchig. Ihre Teilchen erscheinen in schnellerer Bewegung begriffen als die der grobdispersen Systeme, aber auch hier nimmt diese Bewegung allmählich ab, und es kommt zur Ausscheidung der suspendierten Komponenten. Die Lebensdauer dieser Koexistenzen wird deshalb eine längere, ihre Labilität also eine geringere sein

In der dritten Reihe der Größenordnungen finden wir, daß die Transparenz der Koexistenzen mit Abnahme der Größe zunimmt Die Koexistenzen mit größeren Partikelchen zeigen Trübungen, jene mit kleineren jedoch erscheinen ganz klar, ob wir sie mit freiem Auge oder unter dem Mikroskop beobachten Hingegen treten in diesen Gebieten variable und gleichzeitig prachtvolle Färbungen auf, wie die des Goldpurpurs. Die Bewegung dieser Teilchen, die wir im Ultramikroskop auf ihrer Bahn verfolgen können, wird immer heftiger, und ihre Dauer ist schon von einer Länge, die wir oft als unbegrenzt bezeichnen können, und so ihre Labilität geringer als diejenige der beschriebenen Vorgänger. Es sind die kolloiden Koexistenzen.

Schließlich kommen wir in das Gebiet jener Koexistenzen, die sich selbst im Ultramikroskop nicht mehr mit ihren Schwebeteilchen zu erkennen geben. Diese bleiben stets klar, und wir nehmen an, daß ihre Bewegung gleich derjenigen ist, die wir an Hand der atomistischen Theorie als ewige Bewegung der materiellen kleinsten Einheiten annehmen, deren Ursache unbekannt, deren Dauer jedoch unbegrenzt ist. Und damit gelangen wir zu den wahren Lösungen, deren Stabilität wir als unbegrenzt bezeichnen.

An Hand dieser an die willkürlich gewählten Grenzen der Sichtbarkeit durch das freie und bewaffnete Auge bedingten Abgrenzung der Koexistenzen hat *Wo. Ostwald* die Einteilung dieser Systeme getroffen.

Er bezeichnet sie alle als disperse Systeme.

In den dispersen Systemen wechseln sich die dispergierten Teilchen mit bestimmten Raumdistanzen voneinander ab.

Wir müssen also von Raumteilchen zu Raumteilchen gehen, um wieder ein dispergiertes Teilchen von bestimmten Eigenschaften zu erhalten, oder, wie wir es sagen, es entstehen in einem solchen System Perioden. Nehmen wir diese Perioden zum Maßstab der Einteilung, so gelangen wir nach *Wolfgang Ostwald* („Die Welt der vernachlässigten Dimensionen", Seite 180) zu folgender Einteilung der dispersen Systeme:

Disperse Systeme.

Grobe Dispersionen	Kolloide Dispersionen	Molekulardispersionen
Perioden größer als 0,1 μ. Laufen nicht durch Filter, können mikroskopisch aufgelöst werden.	Zunehmender Dispersionsgrad 0,1 μ bis 1 $\mu\mu$. Laufen durch Papierfilter, können mikroskopisch nicht aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren nicht.	Perioden kleiner als 1 μ. Laufen durch Papierfilter, können nicht ultramikroskopisch aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren.

An Hand dieser systematischen Einteilung hat *Wolfgang Ostwald* die Kolloide, wie folgt, gekennzeichnet:

„Kolloide sind disperse Systeme, deren Dispersitätsgrad in typischen Fällen zwischen 1/10 000 — 1/1 000 000 Millimeter liegt. Von anderen dispersen Systemen unterscheiden sie sich experimentell dadurch, daß sie nicht diffundieren und nicht dialysieren, wie die molekulardispersen Lösungen, daß sie aber andererseits nicht mehr aufgelöst werden können wie die groben Dispersionen, dagegen ungetrennt durch Filter hindurchlaufen, was letztere nicht tun. Es gibt alle Übergangssysteme zwischen kolloiden und molekularen Lösungen und zwischen kolloiden und grobdispersen Zerteilungen.

Der Kolloidzustand ergibt sich als ein allgemein möglicher Zustand der Materie, jeder Stoff kann grundsätzlich in den kolloiden Zustand gebracht werden. Dies ist möglich entweder durch Dispersionsmethoden oder durch Kondensationsmethoden, bei ersteren geht man von Grobdispersen, bei letzteren umgekehrt von den Molekülen aus.

Nicht nur chemische, sondern auch mechanische, elektrische und andere Energien können zum Zwecke der kolloiden Dispersion oder Kondensation benützt werden."

Die Kontinuität der Entwicklung natürlicher Individuen.

Die Beschreibung des kolloiden Zustandes nach *Wo. Ostwald* zeigt gegenüber den Anschauungen, die *Graham* an Hand seiner Experimente entwickelt hat, einen bedeutenden Fortschritt und eine selbst praktisch sehr wichtige Klärung dieser Erscheinungen.

Von besonderer Wichtigkeit ist es, aus derselben zu erfahren, daß man kolloide Systeme ebenso allgemein erhalten, wie man unter den entsprechenden Anwendungen äußerer Faktoren, wie beispielsweise Wärme, einen Körper verflüssigen oder verdampfen kann, und ihn so vom festen in den Gaszustand überzuführen in der Lage ist, wenn man nur die hierzu notwendige Menge oder Art der Energie zur Anwendung bringt.

Bei derselben Art — Wärme — der Energie kommt es dann nur auf deren Menge an, mit deren Hilfe jeder Stoff oder jede Substanz von dem einen in den anderen Aggregatzustand übergeführt werden kann.

Da den Kolloiden zu einer Seite die groben Zerteilungen stehen, zur anderen Seite die molekularen Lösungen, so kann man diese als Vorstufen des kolloiden Zustandes betrachten, aus denen man dann durch geeignete Änderung der Teilchengröße am leichtesten und allgemeinsten zu kolloiden Lösungen gelangen kann.

Wie wir im speziellen Falle durch Kondensation einer molekulardispersen Lösung zu einer kolloiden Lösung gelangen, soll durch eine Goldlösung expliziert werden:

Ostwald nimmt ca. 100 cm³ destilliertes Wasser und fügt diesem einige Tropfen einer neutralisierten 1%igen Goldchloridlösung — einer molaren Lösung — hinzu. Hierauf werden nach gutem Umschütteln einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Tannin in Wasser (0,1%) zugesetzt. Dieses Gemisch bleibt farblos Wird jedoch die Lösung erhitzt, so nimmt sie eine kirschrote Färbung an. Bei weiterer Hinzufugung von Goldchloridlösung und Tannin und Erwärmen derselben kann diese Lösung bis zu einer schwarzroten Färbung gebracht werden.

Violette und blaue kolloide Goldlösungen erhält man, wenn man zu einer sehr verdünnten neutralisierten Goldchloridlösung einige Tropfen einer sehr verdünnten Phenylhydrazinchlorhydratlösung hinzufügt. Es tritt je nach der Konzentration eine violette oder blaue Färbung sofort nach dem Zufügen des Reduktionsmittels ein.

Diese Lösungen zeigen bei der Untersuchung im Ultramikroskop die Eigenschaft der sich bewegenden Amikronen, die wir für kolloide Lösungen charakteristisch gefunden haben. Es sind typische Kolloide. Gleichzeitig sind es typische Beispiele dafür, wie aus sehr verdünnten Lösungen an Stelle von filtrierbaren Niederschlägen kolloide Lösungen entstehen. Jedem Analytiker sind diese Schwierigkeiten der Analyse bekannt, indem die kolloid gelösten Partikel das Filter passieren und die Analysenresultate beeinflussen

Um ein Beispiel für kolloide Dispersion anzuführen, wollen wir kurz auf die Methode von *G. Bredig* eingehen, der viele Elemente und in erster Reihe Metalle durch elektrische Dispersion in den kolloiden Zustand überführen konnte.

Zu diesem Zwecke benützt man ein isoliertes Gestell, an dessen Arm eine Vorrichtung angebracht ist, die es gestattet, vermöge einer Mikrometerschraube zwei eingespannte Drähte mit ihren Spitzen möglichst nahe aneinander zu bringen.

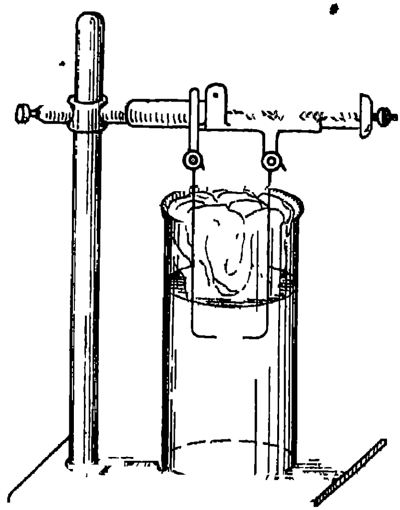


Fig. 4. Vorrichtung zum Dispergieren von Metalldrähten nach *Bredig*.

Gleichzeitig sind beide Klemmen mit elektrischen Leitungsdrähten versehen. Hat man in die Klemmen Silberdraht eingespannt, so taucht man diesen in ein Becherglas mit ganz reinem destillierten Wasser, dem man zur eben merklichen alkalischen Reaktion etwas Natriumkarbonat zugefügt hat. Man schickt nun einen Gleichstrom von 5—8 Ampère durch die Drähte und reguliert deren Spitzen durch die Mikrometerschraube so, daß eben ein kleiner elektrischer Lichtbogen entsteht.

Man sieht bald Wolken vom Lichtbogen aufsteigen und in kolloide Lösung gehen.

Man kann die Lösung von etwas abgeschiedenem Silber abfiltrieren und findet dann im Ultramikroskop die prägnanten Phänomene kolloider Dispersionen.

Diese Lösung ist also entstanden, indem ein makroskopisches Drahtstück durch elektrische Energie in die feine Verteilung überging, die in die kolloiden Dimensionen führt.

Wie diese aus einer großen Fülle von Erfahrungen herausgegriffenen Experimente zeigen, gehören die Kolloide in den Zwischenraum von groben und molekularen Lösungen.

Entsprechend den Forschungen von *P. P. v. Weimarn* hat *Ostwald* die Beschreibung der Kolloide gegenüber der *Graham*'schen Auffassung verallgemeinert.

(Die Zwischenzeit zwischen diesen Formulierungen der Kolloide wurde dazu benützt, um Klarheit darüber zu gewinnen, ob Kolloide heterogene oder homogene Systeme seien, und ob der kolloide Zustand überhaupt Anspruch auf eine selbständige Behandlung hat oder etwas so vergängliches darstellt, das dem einen oder anderen Zustand untergeordnet werden kann.)

Auch *Ostwald* führt den kolloiden Zustand auf das Volumen der schwebenden Partikel zurück, auch hier spielt die Bewegung derselben eine wichtige Rolle, nur sind diese Schwebeteilchen nicht durch chemische Komplikationen im Bau der Molekeln bedingt, sondern durch physikalische Aggregation einer Anzahl von Molekeln entstanden.

Die kolloide Lösung ist nach *Ostwald* unabhängig vom Chemismus der Molekel; sie ist einfach eine höhere Aggregation derselben, ein Zusammenschließen einer Anzahl von Molekeln zu einer gemeinsamen Koexistenz, die bis an jene Grenze der Sichtbarkeit gewachsen erscheint, wie sie als Amikron im Ultramikroskop beobachtet werden kann.

Man sieht, daß die Erfahrung nicht zu verkennende Stützen für die von *Ostwald* definierten Beschreibungen des kolloiden Zustandes ergibt.

Die Erfahrungstatsachen gehen aber noch weiter. Bringt man nach entsprechender Reinigung konzentriertere wahre Lösungen, die in ihrem Verhalten Elektrolyte darstellen, unter das Ultramikroskop, so kann man oftmals auch das Auftreten von Amikronen wie bei den kolloiden Lösungen beobachten.

Umgekehrt gibt es Lösungen, die in ausgesprochenster Weise kolloide Eigenschaften zweifellos erkennen lassen, aber unter dem Ultramikroskop keinerlei Schwebeteilchen in Form von leuchtenden Amikronen erkennen lassen. Vielmehr erscheinen diese Lösungen optisch vollkommen leer.

Die erste Wahrnehmung zu erklären würde keine bedeutenden Schwierigkeiten machen. Die Abgrenzung der Kolloide, wie sie *Ostwald* durchgeführt hat, hat ja mehr praktische Bedeutung, und es ist auch nicht schwer zu verstehen, daß mit Zunahme der Konzentration die Ionen zu Molekeln und die Molekeln zu Molekelkomplexen anwachsen können, bis schließlich die ultramikroskopische Grenze der Sichtbarkeit erreicht ist. Auch kann man sich darauf berufen, daß solche reine Präparate darzustellen mit Schwierigkeiten verbunden ist, sodaß fehlerhafte Beobachtungen wohl sehr leicht vorkommen können.

Schwieriger ist die Erklärung im zweiten Falle. Das Ausbleiben von Amikronen im Ultramikroskop ist den obigen Schwierigkeiten nicht unterworfen. Woher kommt es dennoch, daß Kolloide mit ihren schwebenden Partikeln unter dem Ultramikroskop nicht gesehen werden und diese Lösung optisch leer erscheint?

Wo. Ostwald erklärt diese Erscheinung dadurch, daß er annimmt, diese Kolloide seien hydratisiert oder solvatiert. Nach seinem Dafürhalten seien diese Kolloide von einem Mantel des Lösungsmittels oder, wie wir es fortan nennen wollen, des Dispersions-

mittels umgeben oder sie haben in sich Dispersionsmittel aufgenommen, wodurch der Brechungsunterschied zwischen schwebenden Partikeln und Dispersionsmittel so gering wird, daß die Lichtstrahlen weder gebrochen, noch gespiegelt oder abgebeugt werden können.

Diese Anschauung ist aber nicht bindend. Die Hydratation oder Solvatation ist ein äußeres Gesamtbild, so erscheint diese große Masse eines Körpers unserem Auge, ebenso wie sie uns hart, weich, flüssig oder fest vorkommen. In jenen Dimensionen jedoch, zu denen wir bei den Kolloiden hinabsteigen müssen, gibt es ebensowenig gegenseitige Durchdringung von Lösungsmittel und gelöstem Partikel, wie auch der Begriff flüssig und fest unhaltbar wird. In der Nähe der molekularen Dimensionen gibt es eben nur drei Begriffe: Raum, Energie, Materie und nichts mehr, und so erachte ich es für geraten, in diesen Dimensionen den Begriff der Hydratation ganz auszuschließen.

An die Schwierigkeit der Erklärung dieser Fälle, die auch bei sehr typischen Kolloiden vorkommen können, reiht sich eine Anzahl anderer Schwierigkeiten, die es schwer verständlich machen, die bei Kolloiden wahrnehmbaren Sondereigenschaften einfach auf Rechnung der Teilchengröße des Kolloids zu schreiben. Es treten hier Erscheinungen auf, die wie das Gelatinieren, Quellen usw. das Vorhandensein besonders gerichteter Kräfte voraussetzen lassen.

Wohl ist es wahr, daß die meisten Kolloide innerhalb der Dimensionen von $0{,}1\mu$ — $6\mu\mu$ vorkommen oder beobachtet werden können, auch wird ein Zusammenhang zwischen molaren Lösungen und kolloiden nicht bestritten werden konnen.

Aber so ganz einfach darf man es sich denn doch nicht vorstellen, von einem Gebiet in das andere hinüberwandern zu können.

Gewiß gibt es Fälle, wo man mit Leichtigkeit durch Änderung der Konzentration der reagierenden Komponenten alle Phasen von einer groben Dispersion über die kolloide zur kristalloiden Lösung durchmachen kann. Aber dies sind Einzelfälle. In den meisten Fällen muß man besondere Methoden und darunter recht schwierige Wege gehen, um einen kristalloiden Körper in einen kolloiden umzuwandeln. Ein Kolloid in ein Kristalloid überzuführen gelingt bei vielen natürlich vorkommenden Kolloiden überhaupt nicht.

Das Volumen der Schwebeteilchen, deren räumliche Dimensionen können ein gutes Kennzeichen für eine große Reihe von Kolloiden abgeben und zu deren Differenzierung neben anderen Eigenschaften herangezogen werden; das Kriterium selbst zu bilden erscheinen sie mir nicht ausschlaggebend genug.

Die Erklärung des kolloiden Zustandes an Hand der Größe der dispergierten Teilchen führt uns die quantitative Seite dieses Problems näher; auch die Berufung auf Diffusion und Dialyse ist eher eine quantitative Frage, die mit der Größe der Porenmaschen der Membranen und mit dem Quantum der vorhandenen Energien in Zusammenhang stehen dürfte.

Erkennen wir aber den kolloiden Zustand als besonderen und solchen, der neben den gemeinsamen Eigenschaften der Dispersionen

auch spezielle Eigenschaften für dieses Gebiet zeigt, und wir wissen, daß diese speziellen Eigenschaften hier gegeben sind, so kann der Unterschied zwischen kolloiden und wahren Lösungen nicht rein quantitativ sein, sondern es muß in diesem Zustande eine qualitative Differenzierung sich finden lassen, die gerade hier durch die Sondereigenschaften ganz hervorragend ins Auge springen muß.

Wir müssen, um dies zu konstatieren, weiter ausholen. Was ist denn der Begriff einer Lösung überhaupt? Eine molare Zerteilung eines Stoffes? Gewiß. Aber so einfach liegt die Sache auch nicht. Wir wissen, daß die Löslichkeit eine auswählende Größe ist. Nicht jeder Stoff löst sich in dem anderen. Auch erreicht die Löslichkeit ihre Grenzen. Warum? Sind es überhaupt Moleküle, die in Lösung gehen? Und wenn ja, was sind denn eigentlich Moleküle?

Wir wollen es nun versuchen, diese Fragen nach anderen Richtlinien zu beantworten, als es bis jetzt geschehen ist.

An Hand von Figuren, die die Relation zwischen Raum, Materie und Energie darstellen, will ich die Zustände beleuchten, die das eine Mal zu einer chemischen Verbindung, das andere Mal zu einer wahren Lösung und schließlich zu einer kolloiden Lösung führen können.

Die prinzipiellen Beobachtungen, die ich hierzu gesammelt habe, leiten sich von der Zelle ab.

Die Zelle reagiert nach außen als einheitlicher Komplex oder, wie man auch sagen kann, als individuelle Einheit. Neben dieser Reaktion aber können sich im Inneren der Zelle Reaktionen der Komponenten abspielen, die wieder eine gegenseitige Einwirkung des lebenden Protoplasmas und der nicht lebenden Reservestoffe darstellen. Mit anderen Worten: Es vermag einmal das Gesamtvolumen der Zelle in Reaktion zu treten, ein anderes Mal Bruchteile dieses Volumens, und im letzten Fall werden soviel Reaktionen nebeneinander möglich sein, wie es der Anzahl der Sondervolumina chemischer Individuen im Raume innerhalb der Zelle entspricht, die sich hier gegenseitig abgrenzen: Die Anzahl der vorhandenen Begrenzungsflächen gibt die Anzahl der mindest möglichen Reaktionen an.

Diese Reaktionsbedingungen verzweigen sich weiter in dem Sinne, als die Zellen zu einer Zellgemeinschaft zu Organellen, Organen, Organkomplexen und ganz komplizierten Organismen zusammentreten.

Wie groß und verzweigt auch der ganze Organismus sein mag, dieser Aktionssinn bleibt unverändert: es reagiert das ganze Volumen, und es reagieren Teile des ganzen Volumens miteinander. Diese Aktionen finden wir nach unseren bisherigen Forschungen selbstverständlich.

Zerstören wir nun einen solchen Organismus, so geht zunächst die Aktion des größten Volumens zu Ende, das große Individuum stellt als solches seine Tätigkeit ein, und ihm folgen dann die Sonderteile, bis schließlich auch die Zellen ihre Tätigkeit aufgeben, und es bleiben diejenigen Reaktionen übrig, die wir als chemische Umsetzungen der desorganisierten Materie bezeichnen. Während wir

[illegible]ganismus eine vollständige Verkettung der reagierenden Ein[illegible] kennen, die im allmählichen stufenweisen Abbau vom verzweigtesten Individuum bis zur Zelle führt, so greifen wir mit dem Momente, wo wir in die desorganisierte Welt eintreten, grundsätzlich zu zwei Einheiten, deren Größenordnung sehr nahe zu einander liegt: zum Atom und zur Molekel.

Das können dieselben Substanzen sein, die vorhin zur Bildung sehr zahlreicher Reaktionseinheiten führen konnten, wie wir sie oben benannt haben; mit dem Momente des Ablaufens einer zeitlichen Reaktion, die wir als Leben bezeichnen, zerfallen sie im Auge des Chemikers zu Einheiten kleinster Größenordnung, und alle ihre zukünftigen Aktionen werden auf die unvermittelte Wirkung der Atombewegung zurückgeführt.

Gewiß ist das Atom in ultima ratione rerum die Ursache alles Geschehens, sobald wir es uns als ewig bewegtes materielles Mikroindividuum vorstellen; aber der Sprung von der Zelle bis zum Atom geht über eine mir so tief erscheinende Kluft, die nach allen bisherigen Erfahrungen der steten Verkettung natürlicher Ereignisse viel zu weit ist, um direkt überbrückt werden zu können.

Ist es nicht wahrscheinlicher anzunehmen, daß jede Substanz ganz allgemein zu einer gemeinsamen Einheit formiert ist, deren Größe durch ihre jeweiligen Begrenzungsflächen bedingt werden kann, und die Teilung dieser Einheit in dem Sinne erfolgt, daß mit dem Auftreten neuer Begrenzungsflächen soviel neue Einheiten auftreten können, als in sich geschlossene Volumina gegeben sind, die ebenfalls als solche reaktionsfähig werden, bis es schließlich zu jenen kleinen Raumbegrenzungen kommt, die nur ein Atom mit seinem Energieinhalt in sich aufzunehmen vermögen?

Gewiß haben wir in der Natur der unorganisierten Substanzen auch Einheiten größerer Größenordnung kennengelernt und auch als solche behandelt, wie die Kristalle der unorganisierten Materie. Jedoch wurden diese Einheiten stets als Produkte, nicht aber als Funktionäre der Energie betrachtet. Die Ursachen lagen darin, daß man Kristalle als Funktionen des festen Aggregatzustandes oder nach *Wilhelm Ostwald* der festen Formart ansah, und ihre Existenz somit Grenzen hatte, die viel zu eng waren, um daraus allgemeine Schlüsse für ähnliche Existenzmöglichkeiten außerhalb der festen Formart der Materie ziehen zu können.

Die Existenz einer kristallinischen Struktur auch außerhalb des festen Aggregatzustandes in mühevoller Arbeit erkannt zu haben, ist das unvergängliche Verdienst von *Otto Lehmann*. Mit dem Momente, in welchem *Lehmann* nachweisen konnte, daß eine der kristallinischen Aggregation entsprechende Eigenschaft auch außerhalb des festen Zustandes experimentell einwandfrei zu beweisen ist, hört die Abhängigkeit der Kristallinität von dem so engbegrenzten Gebiete des festen Aggregatzustandes auf und erscheint als allgemein mögliche Eigenschaft der materiellen Existenz überhaupt.

Die Experimente *Lehmann's* sind das vermittelnde Kettenglied, dessen Einschiebung erforderlich war, um die leblose und lebende Materie miteinander verketten zu können und die vorhin geschil-

derte Kluft, den weiten Sprung von Zelle zu Atom mit entsprechenden Übergängen überbrücken zu können. Mit diesen epochalen Experimenten stellt sich jedoch *Lehmann* selbst, während ihrer Erklärung, in Widerspruch.

In seinem Werke: „Die neue Welt der flüssigen Kristalle" stellt er den Satz auf, daß „der Zustand der Materie durch die Verschiedenheit der Moleküle selbst bedingt ist", und nimmt da ebenfalls die Existenz von amorphen Substanzen an.

Das Verdient von *P. P. v. Weimarn* ist es, sich dieser Anschauung gegenüber gestellt zu haben.

In seiner Arbeit „Zur Systematik der Aggregatzustände" sagt *P. P. v. Weimarn*, „daß es weder einen amorphen, festen, zum Wachsen fähigen, noch auch einen solchen zum Wachsen unfähigen Zustand gebe, um schließlich zu der prinzipiellen Schlußfolgerung zu kommen: Die Materie ist vektoriäl in allen ihren Aggregatzuständen. Es gibt keinen prinzipiellen Amorphismus!"

Daß selbstredend das Maß der Orientierung im absoluten Sinne wechseln kann und zwischen einem Minimum und Maximum schwanken wird, und ebenso die Relation der Orientierung zu unseren Hilfsmitteln sich zwischen ebenso weiten Grenzen zu bewegen vermag, wird niemand in Abrede stellen wollen. *Weimarn* stellt hierzu auch ein Schema auf.

Haben wir nun vorhin gesehen, daß die Kristallinität als eine vom festen Aggregatzustande abhängige Eigenschaft betrachtet worden ist, so stelle ich bauend auf die experimentellen Tatsachen von *Otto Lehmann* und *P. P. v. Weimarn* einen Grundsatz im entgegengesetzten Sinne auf: Die Aggregatzustände sind die Folgeerscheinungen der vektoriellen Orientierung der Materie, und von diesem Grundsatze ausgehend werde ich diejenigen Zustände beleuchten, die erstens zum Wechsel der Aggregatzustände und zur Entstehung der gegenseitigen Beeinflussung differenzierbarer materieller Systeme in Form von chemischer Verbindung und Lösung führen. Unmöglich erschien die Erklärung solange, als man sich auf das Prinzip der chaotischen Ordnungslosigkeit der molekularkinetischen Gastheorie stützen wollte. Den Übergang von einem völligen Chaos spontan und unvermittelt zur unwiderruflich wiederkehrenden Ordnung der Dinge sich vorzustellen und anderen verständlich zu machen, bleibt ein Ding der Unmöglichkeit, das unser natürliches Widerstreben dagegen wecken muß, da unser eigener Bau damit in Kollision gerät. Es muß unser Bestreben sein, die Orientierung in der Natur soweit zu verfolgen und zu ergründen, als es die Hilfsmittel unserer Experimente und unsere Denkkraft möglich machen. Wir werden am Ziele sein, wenn sich die Grenzen des Wissens mit den Grenzen der Orientierung auch experimentell vollständig decken werden.

Die Möglichkeit der einheitlichen Auffassung der natürlichen Vorgänge brachten zwei vollständig analoge Gesetze, deren auf den Stoff bezüglichen Teil *Lavoisier* 1789 und deren auf die Energie bezüglichen *Robert Mayer* 1842 aussprachen, und welche als Ge-

setze der Erhaltung des Stoffes sowie der Erhaltung der Energie ganz allgemein bekannt sind: Die Summe von Stoff und Kraft im Weltenraum ist unveränderlich. Die Art und Weise, wie diese beiden Attribute der Ursubstanze in ihr gegenseitiges Verhältnis eintreten, wird u. a. durch zwei extreme Hypothesen zu erklären versucht.

Beide Theorien gehen von dem Prinzipe aus, daß die Körper des Weltenraumes aus materiellen kleinsten diskreten Teilchen bestehen, die von einander durch Intervalle getrennt, also diskontinuierlich im Weltenraum deponiert sind. Beide Theorien stimmen darin überein, daß die Erscheinungen der Schwere, des Lichtes, Schalles, der Elektrizität, des Magnetismus bestimmte Formen — Intensitäten — einer einzigen Urenergie sind. Hier teilt sich jedoch der weitere Weg. Nach der einen Auffassung war die Urkraft als Schwingung oder Vibration der Atome gedacht; die Atome selbst sind tote Teilchen, die vibrieren und in die Ferne zu wirken vermögen. Diese Theorie hat *Newton* entwickelt und er leitet sie von seinem alle weltlichen Veränderungen in sich fassenden Grundgesetze der Massenanziehung ab.

Das Gravitationsgesetz mit seiner verblüffend einfachen Formulierung, welche besagt, daß die Anziehung zweier Massenteilchen im geraden Verhältnisse ihrer Massen und im umgekehrten Verhältnisse des Quadrates ihrer Entfernungen steht, mußte eine mächtige Wirkung auslösen, durch deren kraftvollen Schwung auch die Vibrationstheorie mitgenommen wurde. Die dunkelste Stelle dieser Theorie ist die Annahme unvermittelter Fernwirkung der Atome. Die Mathematik kann solange bestimmend für ein Problem sein, als sie zur Erklärung von dessen quantitativer Seite herangezogen wird, sie muß aber jede Antwort schuldig bleiben, sobald es sich um die qualitative Seite des Problems handelt.

Die *Newton*'sche Theorie und eine Reihe ihr verwandter Hypothesen geben keinerlei Aufschluß über die Ursachen der Vorgänge, sie schieben eine tote mathematische Formel vor, die als fast dogmatische Unterlage zur Erklärung von Erscheinungen vorgeholt wird, ohne das Wie? derselben zu enthalten.

Die Vibrationstheorie hat auch vom Standpunkte der Chemie wenig Wahrscheinlichkeit fur sich, da Fernwirkungen ohne ein vermittelndes Medium chemisch undenkbar erscheinen.

Eine andere Reihe von Theorien ist unter dem Titel „Densationslehren" oder „pyknotische Substanztheorie" bekannt geworden. *I. G. Vogt* hat sie in seinem Werke „Das Wesen der Elektrizität und des Magnetismus auf Grund eines einheitlichen Substanzbegriffes" begründet. Er hebt die Erscheinungen der Fernwirkung dadurch auf, daß er den gesamten Weltenraum mit einer ihn kontinuierlich erfüllenden Substanz lückenlos in Anspruch nehmen läßt Damit wird der Kontakt im ganzen Weltenraum hergestellt.

Die Atome — „Uratome" — entstehen durch Verdichtung und Kontraktion einzelner Stellen, die zwar ihren Dichtegrad und ihr Volumen ändern, sonst aber beständig bleiben.

Den unverdichteten Teil der Ursubstanz bildet jene äußerst feine, mit unseren Meßmitteln unmeßbare Substanz, die, in kontinuierlicher Form den Weltenraum beherrschend, die diskontinuierlichen diskreten Teilchen in sich eingebettet enthält. Diesen zwei Gebilden oder Attributen der Ursubstanz werden nun zwei diametrale Tendenzen zugeschrieben: Der verdichteten wägbaren Masse das Bestreben, sich weiter zu verdichten und auf diesem Wege den höchsten Wert potentieller Energie aufzunehmen, der unverdichtete Weltäther hingegen strebe einer weiteren Verdünnung zu und sei der Akkumulator für die höchsten Werte der aktuellen Energie.

Die weitere Ausführung der *Vogt*'schen Theorie hat für uns hier kein weiteres Interesse. Bis zu diesem Punkte jedoch ist sie für die Theorien der Lösungen von besonderer Wichtigkeit. Sie vereinigt in sich jenen einheitlichen Gesichtspunkt, der von *Wolfgang Ostwald* für die realisierten Koexistenzen supponiert wird, die er natürlich für entsprechend höhere Form des Daseins beansprucht: die Dispersion. Auch hier wird mutatis mutandis angenommen, daß in einem für bestimmte Dimensionen relativ kontinuierlichen Medium ein anderes, in derselben Relation betrachtet, diskontinuierlich eingebettet ist. Handelt es sich demnach hier um einen relativ zu beurteilenden Zustand, so ist dort dessen absolute Form in ultima ratione rerum gegeben.

Um den Ausdruck Dispersion nicht zu verwechseln, können wir den denkbar letzten Zustand der differenzierten Koexistenz als „Dissipation" betrachten und, um den Urzustand zum Ausdruck zu bringen, als „Urdissipation" ansprechen.

Die Urdissipation ist also die Koexistenz von Materie und Energie, in welcher als Dissipat die materiellen Uratome, als Dissipationsmittel die Energie auftreten. Wenn wir davon abstrahieren, daß sich irgendwo im Weltenraum irgendein Teil befindet, in welchem Weltnebel noch in unverdichtetem Zustande sich befinden, wo also der Raum durch gleichmäßig verteilten kontinuierlichen Weltäther erfüllt ist, so ist diese Sphäre die einzig denkbare Raumerfüllung, die man als absolut homogen betrachten könnte. Mit dem Momente jedoch, wo wir annehmen, daß die Substanz mit ihren beiden Attributen Materie und Energie auftritt, hört auch gleichzeitig die absolute Homogenität auf, und an ihre Stelle tritt die den periodischen Wechsel im Raume involvierende heterogene Raumerfüllung als einzige Möglichkeit der wirklich realisierten Welt. Spricht man also von Homogenität, so ist dieser Begriff nur im relativen Sinne zu fassen innerhalb der erreichbaren oder erreichten Grenzen jenes Arbeitsgebietes, auf welchem man sich gerade befindet.

Die Heterogenität der Raumerfüllung ist diejenige Ursache, auf welche wir in letzter Reihe die Erscheinungen zurückführen können, da wir weiter weder in die Geschehnisse einblicken, noch unsere Gedanken über dieses Gebiet zu übersetzen vermögen.

Wollen wir uns ein so erfülltes Raumgebilde vor Augen führen, so müssen wir eine kleine Begrenzung des Raumes absondern, und wir wollen uns diesen kleinen Raum auf die Fläche projiziert denken

Wir teilen hierauf die Fläche in gleiche Felder und setzen in jedes Feld je eine materielle Korpuskel ein (Figur 5).

Ein solches Gebilde wird den Charakter einer gleichmäßigen Dissipation in sich tragen, da es auf den Wechsel vollständig gleichförmiger und auf gleiche Distanzen wiederkehrender Perioden zurückzuführen sein wird. Um dieses Volumen wie im Innern desselben ist stets der gleiche Zustand. Das System gleicht einem Walde mit gleichartigen Bäumen gleicher Größe, und in welcher Richtung man auch gehen möge, wird dieselbe Erscheinung einem

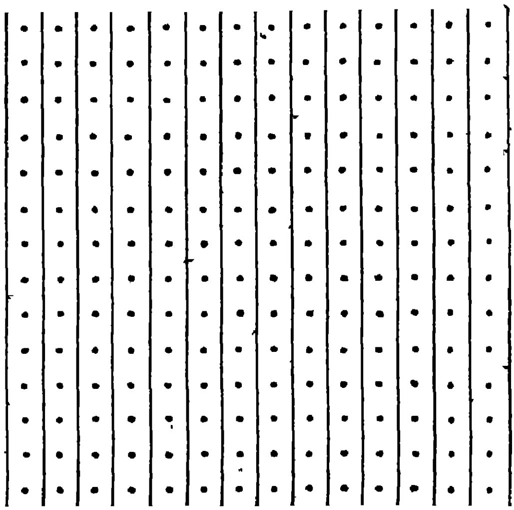


Fig. 5.

entgegentreten. Räumlich ist also ein solches System nicht orientiert, da man keine Richtung von der anderen unterscheiden kann.

Die Erscheinung, welche wir im Urgebilde der Weltformation fiktiv annehmen, bleibt ohne wesentliche Änderung aufrecht, wenn wir die Welt bis an die Grenzen weiterverfolgen, bis wohin sich unsere Gasgrundgesetze erstrecken und wir schon eine im Elemente differenzierte Welt annehmen, in welcher der ebenfalls fiktive ideale Gaszustand herrscht.

Der ideale Gaszustand müßte, dem *Joule*'schen Gesetze gehorchend, die Energie U als Funktion der Temperatur enthalten.

$$U = f\,(t).$$

Nach den Ergebnissen der Forschungen von *Joule* und *W. Thomson* wurde das Ergebnis:

$${}_dU < O$$

gefunden, weiterhin wurde experimentell bewiesen, daß Θ mit der Differenz a $(p_1 - p_0)$ im Verhältnis steht und $\Theta = \beta\ (p_1 - p\ )$ ist, wobei β eine bei jedem Gas variierende Größe darstellt.

Würden die wahren Gase den Prämissen der Gasgrundgesetze voll und ganz entsprechen, dann wäre ihr Zustand gleich demjenigen, welchen wir in der Figur 5 postuliert haben. Sie würden unter allen Bedingungen auf gleich große äußere Eindrücke mit dem gleichen Widerstand reagieren, und die Gasgesetze behielten ihre volle Gültigkeit bis zur Grenze der möglichen energetischen Gegenwirkung. Wäre es nun möglich, diese Gegenwirkung irgendwie vollkommen zu überwinden, so kämen wir ohne Zwischenzustände an den anderen Pol der Existenz in ultima ratione rerum — der homogenen Raumerfüllung durch das materielle Attribut der Substanz allein — das heißt zu einer anenergetischen Materie.

Ob dieser Zustand irgendwo im Weltenraum existenzfähig ist, wissen wir nicht, aber selbst wenn er irgendwo in unserer Nähe etwa realisiert wäre, könnte er uns nicht zur Auffassung gelangen, da wir keinerlei Möglichkeit besitzen, ihn beobachten zu können. Er gehört und bleibt im Gebiet unserer Phantasie.

Die effektuierten und von uns begriffenen materiellen Existenzmöglichkeiten schließen heute mit dem differenzierten Atome des realen Gaszustandes als der einfachsten materiell-energetischen Koexistenz ab.

In dieser Welt ist, wie die *Joule'* schen Experimente zeigen, die gleichmäßige räumliche Verteilung der materiellen Korpuskeln nicht effektuiert, sondern es muß angenommen werden, daß die Störungen der allgemeinen Gasgrundgesetze mit der bei demselben Gase unter gleichen Umständen stets wiederkehrenden Größe der Abweichung auf in jedem Gaszustand herrschende und stationär vorhandene Abweichungen in der räumlichen Inanspruchnahme des Volumens zurückzuführen sind.

Die Figur 5 stellt demnach nur ein mathematisches Postulat vor, welches aber niemals zur Realisierung gelangt: den Zustand eines idealen Gases. Verfolgen wir nun ganz kurz die Physik, so finden wir ähnliche Postulate auch für den flüssigen und festen Aggregatzustand. Auch hier supponieren wir ideale Flüssigkeiten, die nicht realisierbar sind und individuelle Abweichungen verschiedener Größen ergeben, ohne daß wir auch nur eine einzige ideale Flüssigkeit oder einen einzigen idealen festen Körper jemals erhalten hätten.

Die Unregelmäßigkeit in der Raumerfüllung hat insbesondere *Gibbs* dann gefunden, wenn sich mehrere Atome verschiedener Art gleichzeitig in einem gemeinsamen Raume zur Koexistenz zusammenfinden. Ganz allgemein wurde dieser Befund durch die Beobachtung der Oberflächenkräfte, deren Vorhandensein nur dadurch erklärt werden kann, daß die Oberfläche eines beliebigen Körpers eine ganz andere Aggregation der komponierenden Bestandteile enthält, als dies im Inneren des Körpers der Fall sein kann. Daß diese energetische Sonderstellung nicht etwa eine sprunghafte Erscheinung ist, die plötzlich an der dünnen Schicht der Oberfläche auftritt, bedarf keiner näheren Erläuterung. Sie stellt vielmehr ein Gleichgewichtsverhältnis dar, welches dadurch entsteht, daß der

Körper sich mit seiner Umgebung in ein bestimmtes Verhältnis stellen muß (Anpassungsmoment). Dieses Gleichgewicht wird dadurch hergestellt, daß gegen die Berührungsflächen hin beide Komponenten reagieren und eine Energieverschiebung der ganzen Massen gegen ihre Oberflächen stattfindet, die mit abnehmender Intensität bis zu beiden Massenzentren eingreifen muß. Da nun jeder Körper schließlich eine fremde Umgebung haben muß, so sind die Oberflächenkräfte naturlich ganz allgemein auftretende Formen der Energie.

Ohne alle experimentellen Grundlagen der Physik und Chemie erschöpfen zu wollen, kann man viel kürzer konstatieren, daß kein einziger Beweis für eine gleichförmige Verteilung der im Raume schwebenden materiellen Korpuskeln erbracht werden konnte, hingegen alle Erscheinungen auf eine ungleichmäßige Verteilung derselben im Raume, gewollt oder ungewollt, hinweisen.

Wenn wir also die ungleichförmige Raumverteilung der schwebenden Teilchen zur Basis unserer Betrachtungen annehmen, wie sich dies aus den Experimenten anderer bedingungslos ergibt, andererseits in Betracht ziehen, daß jeder realisierte Aggregatzustand rein in sich der postulierten mathematischen Formulierung nicht entspricht, hingegen in jedem realisierten Aggregatzustand Spuren des vorigen und des nachfolgenden vorhanden sind (ja sogar zur gleichen Zeit zwei, mitunter auch drei Aggregatzustände derselben chemischen Einheit gleichzeitig auftreten können), so dürfen wir voraussetzen, daß die wahren Aggregatzustände nichts anderes darstellen, als *verschiebbare Koexistenzen der idealen Formarten.*

Um nun diesen Zustand anschaulich darstellen zu können, nehme ich an, daß wir den idealen Gaszustand mit einem Felde bezeichnen, in welchem ein Schwebeteilchen vorhanden ist (Fig. 6),



Fig. 6.

den ideal flüssigen mit Feldern, in welchen je zwei Schwebeteilchen gegeben erscheinen (Fig. 7),



Fig. 7.

den festen mit einem Feld, in welchem je drei Schwebeteilchen suspendiert erscheinen (Fig. 8),



Fig. 8.

und schließlich wollen wir noch einen hyperfesten Aggregatzustand annehmen mit Rücksicht auf die Umwandlungspunkte innerhalb des

festen Aggregatzustandes bei polymorphen chemischen Individuen, in welchem wir je 4 Schwebeteilchen als gegeben annehmen (Fig. 9).



Fig. 9.

Fassen wir die wirklichen Formen der Zustände von dem eben geschilderten Standpunkte der ungleichmäßigen räumlichen Inanspruchnahme an, so erhalten wir die nachfolgenden kleinsten Aggregationen, welche die nächste Stufe der wahren Koexistenzen der Materie nach den Atomen (Molekeln) einnehmen würden. Die erste Möglichkeit ergibt sich aus der gleichzeitigen Koexistenz des ideal gasförmigen und des ideal flüssigen Aggregatzustandes (Fig. 10).

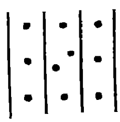


Fig. 10.

In dieser schematischen Figur sind 9 Felder gezeichnet, von diesen ist das zentrale mit 2 Schwebeteilchen versehen, die darum gruppierten 8 Felder enthalten je eine Schwebeeinheit. Diese Aggregation ist die denkbar einfachste und kleinste, sie enthält bloß den ideal gasförmigen und den ideal flüssigen Zustand in sich und wäre für diejenigen Existenzen charakteristisch, die sich am meisten dem ideal gasförmigen Zustand nähern.

In der Figur 11 ist wieder zentral ein Feld mit 3 Schwebeeinheiten vorhanden, die den ideal festen Anteil desselben darstellen, um dieses sind 8 Felder mit je 2 Schwebeeinheiten, den ideal flüssigen, und dann wieder 16 Felder mit je einer Schwebeein-

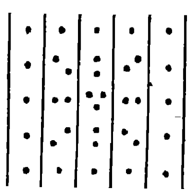


Fig. 11.

heit, dem ideal gasförmigen Anteil, erfüllt. Diese Einheit stellt also ein höher kondensiertes Produkt dar und bildet die kleinste Einheit, in welcher gleichzeitig alle drei der üblichen Aggregatzustände in idealer Form am einfachsten vereint erscheinen.

In Figur 12 habe ich den supponierten hyperfesten Zustand mit in Rechnung gezogen, und wir erhalten hier das kleinste Aggre-

gat der nächst höheren Ordnung, in welchem gleichzeitig 4 ideale Aggregatzustände enthalten sind: der hyperfeste (1), der feste (8), der flüssige (16) und der gasförmige (24).

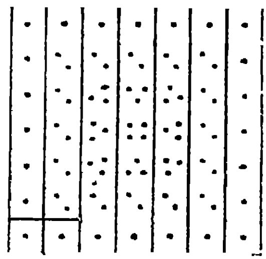


Fig. 12.

Erscheint es auch nicht unmöglich, daß es noch eine ganze Reihe Aggregatzustände geben kann, wie wir es im Verlaufe der Erörterungen sehen werden, so genügt es doch, in diesem Rahmen der allgemeinen Beurteilungen bloß diejenigen zu erwähnen, die genügen, um ein klares Gesamtbild dieser Anschauungen zu erhalten.

Diese kleinen Einheiten, die in ihrer Größenordnung sich zwischen Zelle und Atom einreihen und durch deren komplexe Vereinigung Individuen bis zur Größe eines makroskopischen Kristalles einerseits und bis zur Größe einer Zelle andererseits entstehen können, habe ich als „Kristallome" bezeichnet.

Sie bilden die kooperierenden Einheiten für die Reaktionen, die ich nachstehend beschreiben will.

Reaktionen der Aggregatzustände.

Die Änderungen der Aggregatzustände werden allgemein auf die Kohäsion der Moleküle zurückgeführt und deren Grad für den jeweilig herrschenden Aggregatzustand verantwortlich gemacht. Kurz gefaßt ist der feste Aggregatzustand dadurch bedingt, daß jeder Molekel eine bestimmte Gleichgewichtslage angewiesen wird, aus welcher sie nur durch fremde Kräfte entfernt werden kann. Hört diese Einwirkung auf, so kommt der Körper in seine frühere Gleichgewichtslage zurück (Elastizität fester Körper). Innerhalb dieser Gleichgewichtslage führen die Massenteilchen Schwingungen aus, daraus erklärt sich die Wärme, deren Intensität (Temperatur) proportional der Wucht der Bewegung der schwingenden Molekeln ist. Die Erwärmung eines Körpers bedeutet demnach, die Molekeln in lebhaftere Schwingungen versetzen oder ihre Schwingungsweite erhöhen; dieser Wirkung widersetzen sich die Molekularkräfte; die zu deren Überwindung verbrauchte Energie wird als innere Arbeit bezeichnet. Zur Überwindung äußerer Hindernisse (Luftdruck etc.) verwendete Arbeit wird als äußere Arbeit gekennzeichnet. Wird die Erwärmung fortgesetzt, dann kehren die Molekeln nicht in ihre

ursprüngliche Gleichgewichtslage zurück, sondern werden von anderen in eine andere Gleichgewichtslage hinübergezogen. Dadurch entsteht eine fortschreitende Bewegung, die sich in einem Fortgleiten und gegenseitigen Verschieben äußert. Dadurch ist der flüssige Zustand bedingt. An dem Punkte, wo die Zustandsänderung eintritt — Schmelzpunkt in der einen Richtung, Erstarrungspunkt in der anderen Richtung — muß wieder innere Arbeit geleistet werden, die scheinbar verschwindet und bei Umkehr der Reaktion wieder zum Vorschein kommt (Latente Wärme). An der Oberfläche einer Flüssigkeit werden auf Kosten des eigenen Energiegehaltes (Verdunsten) oder auf Kosten zugeführter Energie (Verdampfen) die Molekeln mit einer bestimmten Geschwindigkeit geradlinig in die Umgebung ejiziert. Diese frei dahinschießenden Molekeln repräsentieren den gasförmigen Zustand, welcher der Fessel jeglicher Kohäsion entbehrt.

Die übliche Erklärung der Änderungen innerhalb der Aggregatzustände und des Übergangs von dem einen Zustand zum anderen lediglich durch die Kohäsion muß lückenhaft bleiben. Selbst wenn man annimmt, daß im festen Zustande die Molekeln eine rotierende Bewegung ausführen, deren Bahn ein Kreis ist, und daß diese Bahn beim Übergang in den flüssigen Zustand sich über eine elliptische Bahn zur gradlinigen Bahn des Gaszustandes entwickelt, hat man noch keine vollkommen befriedigende Antwort erhalten.

Die Erfahrung der direkten Beobachtung zeigt, daß sich bei diesen Änderungen, gleiche äußere Bedingungen vorausgesetzt, zwei von einander wesentlich verschiedene Prozesse abspielen müssen, die sich periodisch abwechseln. Wenn wir also mit Berücksichtigung der gebräuchlichen Ausdrücke sprechen, so handelt es sich um zwei periodisch hintereinander verlaufende Reaktionen.

Die erste Reaktion ist eine mit der Temperaturerhöhung parallel fortschreitende Aktion, in deren Folge ein kontinuierlicher Wechsel des Volumens in der einen oder anderen Richtung erfolgt.

Die zweite Reaktion erfolgt bei einem bestimmten Punkte der Temperatur, der durch äußere Bedingungen wohl verschoben wird, aber unter gleichen Bedingungen stets derselbe bleibt, und bei diesem Punkte erfolgt die sichtliche Änderung der Aggregatzustände.

Diese stets wiederkehrende Erscheinung läßt zweifellos die Deutung zu, daß es sich hier keinesfalls um eine kontinuierliche Ab- und Zunahme der Kohäsion handeln kann, da dann diese Aktion nur eindeutig, also fortschreitend mit der Temperatur verlaufen müßte, weil wir keine Ursache finden, in der Massenanziehung Punkte außerordentlicher Bevorzugung als gegeben anzunehmen, was ja dem *Newton*'schen Grundgesetze, welches die Basis der Auslegungen bildet, gerade widersprechen möchte. Die Molekel oder das Atom reichen nicht aus, um diese allgemeinsten Zustandsänderungen aus ihrer Massenwirkung direkt lückenlos qualitativ erklären zu können.

Um qualitativ binäre Wirkungen zu erklären, muß man auch zu binären Ursachen zurückgreifen, und dazu fehlt in der Schwingungstheorie die entsprechende Handhabe.

Wenn wir nun die Kohäsion der Atome oder der Molekeln als direkte Ursachen der Veränderungen in den Aggregatzuständen ausschalten und an ihre Stelle jenes Aggregat einschalten, welches ich als Verbindungsglied vorgeschlagen habe, so werden wir die möglichen Veränderungen, wie folgt, leicht schematisch anführen können.

Figur 13 zeigt das Schema eines Kristalloms, es besteht aus 15 × 15 Feldern. Das zentrale Feld enthält drei Schwebeeinheiten, also den ideal festen Anteil des Kristalloms, um dieses gruppieren sich 8 Felder mit je 2 Schwebeeinheiten — der ideal flüssige Anteil — während die übrigen 116 Felder je eine Schwebeeinheit enthalten:

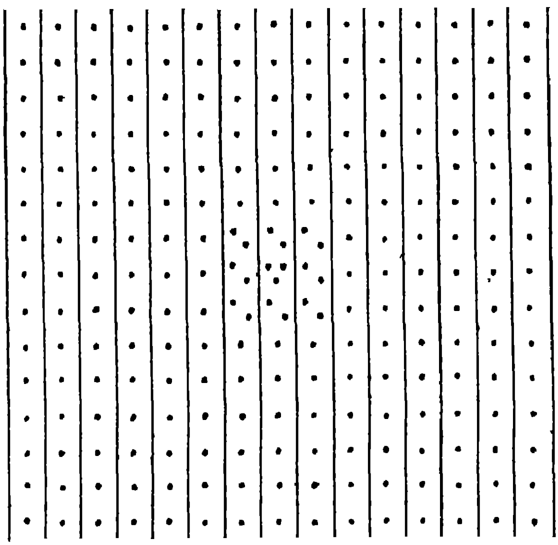


Fig. 13.

Die erdruckende Zahl der ideal gasförmigen Felder im Verhältnis zu den flüssigen und festen soll demonstrieren, daß es sich hier um ein praktisch gasförmiges Medium handelt.

Entziehe ich nun diesem Medium Wärme unter sonst gleichbleibenden äußeren Bedingungen, so wird jene Aktion einsetzen, die das Medium auf ein kleineres Volum einzwängt. Wir erhalten also dasselbe schematische Bild, jedoch auf das in der Fig. 14 veranschaulichte, beschränkte Volumen. Die gleiche Reaktion ist mit entsprechend geänderten Figuren für den flüssigen und festen Aggregatzustand gültig. Man wird selbstredend für den flüssigen Zustand eine Konfiguration des Kristalloms wählen, in welcher der ideal flüssige, fur den festen, in welchem der ideal feste Zustand im entsprechenden Überschuß enthalten ist. Innerhalb dieser Konfiguration des Kristalloms wird bei Energieabnahme oder Zunahme le-

diglich der energetische Anteil des Systems getroffen, der in Zu- oder Abnahme begriffen sein wird, je nach der Richtung des energetischen Stromes.

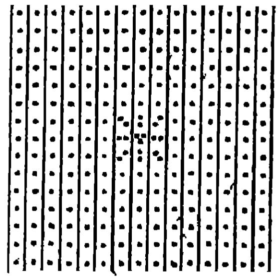


Fig. 14.

Die zweite Reaktionsbedingung wird dadurch gegeben, daß entweder durch die Stauung der Energie auf ein bestimmtes kleines Volum oder durch Entnahme von Energie bezw. durch die entgegengesetzten Vorgänge ein Wechsel in der Konfiguration der Schwebeteilchen erfolgt, und wir ein Kristallom erhalten, in dem die einzelnen Schwebeteilchen eine gegenseitige Raumverschiebung eingehen. Es werden in dem Falle, daß sich die Reaktion in der Richtung Gas → fester Körper verschiebt, eine Anzahl Energiefelder abgegeben werden, die im ersten Stadium eine Potentialdifferenz mit der Umgebung des Systems bilden, und durch Messung dieser Potentialdifferenz werden wir in die Lage versetzt, die Aktion quantitativ zu verfolgen. Latente Wärme, mit welchem Ausdruck diese innere Arbeit bezeichnet wird, ist demnach nichts anderes als eine durch Umformung der Konfiguration im Kristallom erreichte Potentialdifferenz, die in Bezug auf agierenden Körper je nach der Richtung der Reaktion im Verhältnis zur Umgebung positiv oder negativ ist und so einer Abgabe oder Aufnahme von Energie gleichkommt, wodurch der Körper sich mit seinen äußeren Bedingungen ins Gleichgewicht setzt. Diesen Vorgang zeigen schematisch die Figur 15a und 15b. In Figur 15a finden wir dasselbe Kristallom wieder, welches wir in Figur 13 bereits gesehen und beschrieben haben.

Wenn wir nun diesem Kristallom entsprechende Mengen Energie entnehmen, so wird sein Volumen entsprechend verringert oder aber die Spannung seiner Energie entsprechend verkleinert, und an einem bestimmten Punkte wird der überwiegende Teil der ideal gasförmigen Phase in die ideal flüssige Phase umgesetzt. Da es sich hier um Abgabe gleicher Energieintensitäten handelt, muß diese Veränderung beim gleichen Intensitätsfaktor der Wärmeenergie oder, was dasselbe bedeutet, bei gleicher Temperatur erfolgen, daher also die stabilen Temperaturen beim Schmelz-, Siede- und Umwandlungspunkt.

Es bedeutet stets diese Umformung die Abgabe oder Aufnahme einer bestimmten Energiekapazität gleich hoher Intensität. Diese Änderung der Konfiguration wird schematisch in der Figur 15b zum Ausdruck gebracht. Hier sind an Stelle der 15×15 Felder

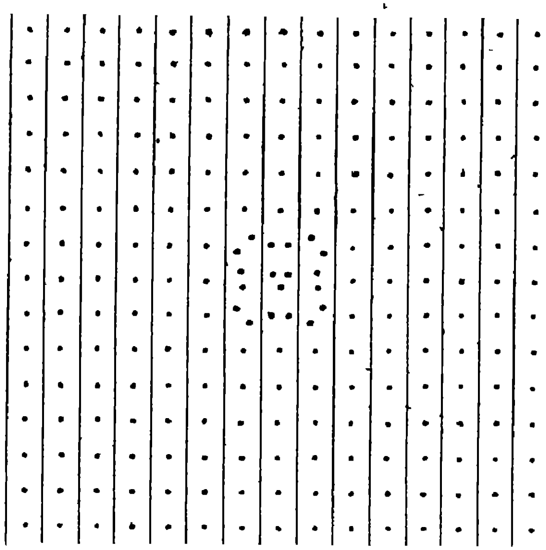


Fig. 15a

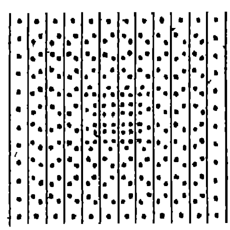


Fig. 15b (Endzustand).

bloß 12×12 Felder gezeichnet, welche, der Volumenverminderung entsprechend, auch entsprechend verkleinert wurden. Der ideale Gaszustand in dieser Figur ist durch die äußerste Reihe der Felder gekennzeichnet. Hierauf folgen drei Reihen mit dem ideal flüssigen, hierauf eine Reihe mit dem ideal festen und 4 Felder mit dem hyperfesten Aggregatzustand. Das Übergewicht der flüssigen Phase soll den flüssigen Aggregatzustand als vorherrschenden zum Ausdruck bringen.

Nehmen wir diese Verschiebung der gegenseitigen Distanzen der Schwebeeinheiten zur Basis unserer Betrachtungen über die Aggregatzustände, so wird es klar, daß die Orientierung der Massenteile im Raume oder die Änderung ihrer gegenseitigen symmetrischen Anordnung im Raume die Ursache des Wechsels der Aggregatzustände ist. Es wäre damit die experimentelle Tatsache zur Anschauung gebracht, daß die Kristallinität der Materie keine Funktion eines Aggregatzustandes ist, sondern daß gerade die entgegengesetzte Anschauung Geltung in der Natur hat, daß nämlich die Aggregatzustände eine Funktion der vektoriellen Orientierung der Materie sind.

Die Idee kann noch schärfer zum Ausdruck gebracht werden: *Die Fähigkeit der Materie, ihren Aggregatzustand zu wechseln, ist der direkte Beweis ihrer vektoriellen Orientierung.*

Stellen wir als Kriterium der Grenzen eines Aggregatzustandes jene Punkte, an welchen der Wechsel der Konfiguration des Kristalloms erfolgt, so können wir auch behaupten, daß es soviel Aggregatzustände gibt, als Konfigurationen des Kristallomes nachweislich vorhanden sind.

Da diese Umgruppierungen des räumlichen Gefüges des Kristalloms durch eine energetische Transaktion innerhalb des Kristalloms bedingt sind, als deren Folge die Intensität der Energie eine Änderung erfährt, wird diese Reaktion stets eine Potentialdifferenz zur Folge haben, deren Ausgleich mit der unveränderten Umgebung zur Abgabe oder Aufnahme von Energiemassen führen wird. Die mit dem Milieu ausgeglichenen Intensitäten verursachen daher auch eine Verschiebung der Volumverhältnisse. Jedem Aggregatzustand muß daher ein spezifisches Volumen zukommen, und es können freiwillig zwei Aggregatzustände niemals dasselbe spezifische Gewicht haben. Daher liegt das zweite Kriterium der Konfigurationsänderung in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines chemischen Individuums, und so oft ein chemisches Individuum bei gleichen äußeren Verhältnissen freiwillig im flüssigen oder festen Zustande unter Energietransaktionen sein Volumen ändert, muß sich auch seine Formart ändern.

Wenn wir das mit den uns entgegentretenden Erscheinungen der Natur in Beziehung bringen, so bedeutet die Allotropie der Elemente sowie die Polymorphie der chemischen Verbindungen ebensoviel Aggregatzustände, als deren Anzahl experimentell nachgewiesen worden ist. Die als fest, flüssig, gasförmig allgemein bekannten Aggregatzustände sind demnach bloß jene Formen des Seins, die uns makroskopisch auffallen, in Wirklichkeit jedoch kommen die natürlichen Körper in weit mehr Aggregatzuständen vor, die wir wohl beobachtet, aber bisher nicht als solche anerkannt haben.

Die Punkte der Umwandlung können wir als kritische Punkte der Aggregatzustände betrachten, es sind dies: der Schmelzpunkt, Siedepunkt und sämtliche Umwandlungspunkte der allotropen und polymorphen Systeme. Letztere besonders sind dadurch bekannt, daß ihre Erscheinungen mit allen Erscheinungen der Schmelz- und

Siedepunkte übereinstimmen. Die als hyperfeste bezeichnete Phase wird daher nicht eine einzige Phase eines Systems bilden müssen, sondern sich aus soviel Phasen — Aggregatzuständen — zusammenstellen, als eben Umwandlungspunkte gegeben sind. Man könnte an ihrer Stelle auch je nach den auftretenden Eigenschaften die einzelnen Formarten innerhalb des festen Zustandes als „duktilfest", „sprödfest" usw. bezeichnen.

Wie sich nun die Aggregatzustände anschaulich aus dieser Annahme entwickeln lassen, ebenso anschaulich leitet sich die Kristallinität der gesamten wahren Materie aus dem Begriffe des Kristalloms ungezwungen ab. Da wir prinzipiell alle chemischen Individuen zu einem Wechsel ihres Aggregatzustandes bewegen können, folgt aus dieser allgemeinen experimentellen Möglichkeit auch die Allgemeinheit der vektoriellen Orientierung. Die Grenzen der vektoriellen Orientierung der Materie fallen demnach mit dem Auftreten des idealen Gaszustandes zusammen oder mit der Gültigkeit des *Joule'* schen Gesetzes, welches ich an früherer Stelle angeführt habe.

Amorph sind also lediglich die mathematisch postulierten idealen Gase, was darüber hinaus ist, ist vektoriell orientiert.

Um die Grenzen dieser Arbeit nicht zu überschreiten will ich nur darauf hinweisen, daß sich die Kristallsysteme aus dem Schema des Kristalloms leicht ableiten lassen, da hier jede Aggregation möglich ist, die wir in den 32 Kristallklassen kennen. Die Kristallome unserer Figuren, die wir bis jetzt beobachtet haben, entsprechen dem regulären oder tesseralen Kristallsystem. Soll die Ursache der Kristallinität besprochen werden, so ist die Antwort eigentlich darauf gegeben: Sie ist eine Wechselwirkung des Energiegehaltes des Systems auf die Symmetrie der Schwebeeinheiten, oder sie ist ein Raumproblem.

Ob die Molekeln oder Atome eine nach der Spezies differenzierte Gestalt haben oder nicht, ist uns vollkommen unbekannt. Nach den Voraussetzungen, die ich hier gemacht habe, nehme ich jedoch an, daß die Gestalt der Molekeln für den mikroskopischen und makroskopischen Zustand der Materie nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist, und das, was wir sehen und experimentell nachweisen können, keine Eigenschaft der materiellen Schwebeeinheiten in sich ist, sondern ein aus der Kooperation der Materie und Energie entwickelter Zustand wechselnder Größeneinheiten, die sich in steter Folge allmählich bis zur Sichtbarkeitsgrenze unserer Instrumente entwickeln können.

Die chemische Verbindung.

Die Reaktionen, welche wir bis jetzt der Untersuchung unterzogen haben, beziehen sich auf Änderungen, die innerhalb eines Kristallomes zum Abspielen gelangen, ohne Berücksichtigung aller sonstigen Zustände der Umgebung. Die bei der Aktion agierende

Energie teilte sich, disponibel durch die entstandene Potentialdifferenz, der Umgebung mit, und wir lassen unberücksichtigt, was mit dieser Energie im weiteren Verlaufe geschehen mag. Wenn ein Kristallom mit seiner Umgebung nicht im energetischen Gleichgewichte ist, so kann es seine disponible Energie in der Weise abgeben, daß die ganze Umgebung successive die Energie aufnimmt und jedes Kristallom der Umgebung einen entsprechend aliquoten Teil dieser Energie erhält und sich so ein Gleichgewicht mit einem sehr großen Milieu bilden kann. In diesem Falle wird sich demnach eine Reaktion ohne Rücksicht auf die gegenseitig vorhandenen Mengenverhältnisse abspielen können. Es ist dies der allgemeinste Fall der Reaktionsmöglichkeit zweier im Raume zusammen auftretender chemischer Individuen, die sich überall abspielt, wo Wärmen mit Potentialdifferenzen aufeinander stoßen.

Wenn weiterhin zwei Kristallome aufeinanderstoßen, die eine Potentialdifferenz ihrer Energien besitzen, welche zur Umgruppierung beider Kristallome geeignet ist, so wird diese Energie die Arbeit der Verschiebung im Raumgebilde dieser beiden verschiedenen Kristallome verursachen, und es werden beiderseits Aktionen vor sich gehen, die ähnliche Änderungen mit sich bringen werden, wie wir solche für eine Substanz in den Figuren 15a und 15b gesehen haben mit dem Unterschiede, daß es sich hier um verschiedene Kristallome zweier verschiedenen chemischen Individuen handelt, in welchen die Verschiebung von Energiequanten stattfindet.

Während also die vorhin beschriebene Möglichkeit eine Aktion darstellt, die sich auf einen unbeschränkten Raum auszudehnen vermag, haben wir hier eine beschränkte Aktion, deren Grenzen durch das Volumen der beiden reagierenden Kristallome gegeben erscheinen. Die Energie kann also grundsätzlich nur an den Stellen zum Austausch gelangen, an welchen sich die Reaktionskomponenten in unvermittelter Berührung befinden, also an den Stellen jener Grenzlinie, an welcher sich die gegenseitig zugekehrten Oberflächen berühren. Würde durch die Aktion eine impermeable Membrane gebildet, so wird eine weitere Aktion der durch die Membrane getrennten Komponenten unmöglich, und ohne Rücksicht auf etwa vorhandene Reaktionsmengen bleibt das System in Ruhe. Wird aber das Reaktionsprodukt aus der Reaktionszone entfernt, oder werden auch auf eine sonst beliebige Weise neue Berührungsflächen geschaffen, so geht die Reaktion im entsprechenden Sinne solange fort, als in beiden Komponenten Kristallome vorhanden sind, die eine entsprechende Potentialdifferenz aufweisen können. Ist der eine oder der andere Komponent erschöpft, so bleibt der Überschuß unverändert.

Schematisch bringt diesen Reaktionsgang die Figur 16 zum Ausdruck. In dieser Figur soll A den einen, B den zweiten Reaktionskomponenten vor Eingang der Reaktion darstellen, und der Reaktionskomponent A im Überschuß vorhanden sein.

Nach dem erfolgten Ausgleich der Energien ist die Änderung des A durch die Gestaltsänderung ebenso auch bei B zum Ausdruck gebracht, während der Überschuß A vor und nach der Reaktion

unverändert geblieben ist. Dieser Reaktionsverlauf weist darauf hin, daß je ein Kristallom eines Individuums mit je einem Kristallom des zweiten Individuums in Reaktion getreten ist. Ebenso ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Potentialdifferenz eines

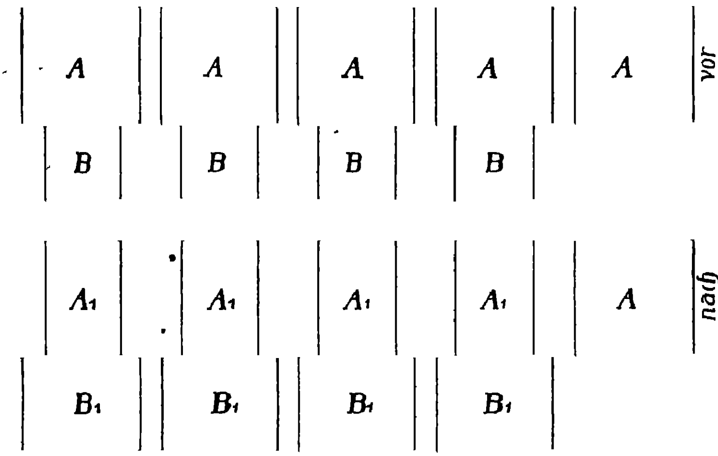


Fig. 16.

Kristalloms mit zwei Kristallomen des anderen Komponenten zum Ausgleich gelangt.

Schematisch ergibt dies sich aus der Figur 17. Reaktionen die sich in diesen Dimensionen durch energetische Transaktionen der einzelnen Kristallome abspielen, also innerhalb begrenzter Räume

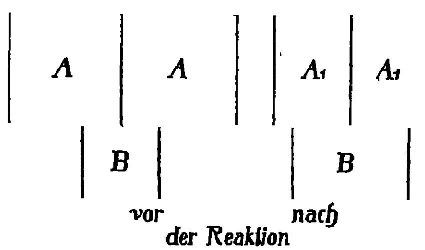


Fig. 17.

der kleinen Dimensionen, ergeben im allgemeinen die chemischen Verbindungen.

Die wahre Lösung.

Ohne hier auf nähere Details der chemischen Verbindung einzugehen, die ich nur als Zwischenglied in diesem Rahmen aufgenommen habe, gehen wir jetzt zur Charakterisierung der wahren Lösung

über. Zwischen wahrer Lösung und chemischer Verbindung glaubte man eine Zeitlang ebenso differenzieren zu müssen, wie später zwischen wahrer und kolloider Lösung.

Während die chemische Verbindung als Ausdruck und Produkt der chemischen Energie (Verwandtschaft, Affinität) galt, wurde die Lösung in das Gebiet der Physik eingereiht. Erst nachdem die zunächst scharfen Grenzen immer verschwommener wurden und der Zustand der Lösung nicht mehr als physikalisches Gemenge betrachtet werden konnte, nähern sich allmählich die Begriffe über dieselbe jenen der chemischen Verbindung, zumal es Zustände gibt, in denen Lösung und chemische Verbindung zusammen vorkommen, und man die Grenzen ihrer Existenz nur unbestimmt andeuten kann.

Die Theorie der Ionen lehrte schließlich, daß die in Lösung gehenden Elektrolyte nicht unverändert in der Lösung vorhanden sind. Man unterscheidet hier zwischen freien und gebundenen Ionen, und selbst die Annahme ist nicht ungerechtfertigt, daß die gebundenen Ionen nicht Komplexe einer Art, vielmehr mit der Konzentration parallel an Größe zunehmende Komplexe bilden müssen, welche diejenigen Anomalien verursachen, die, gegenüber den Postulaten der verdünnten Lösungen, im Gebiete der konzentrierten Lösungen ihre Gültigkeit einbüßen.

Die wahren Lösungen der Elektrolyte zeigen daher einerseits eine aufteilende Isolierung des gelösten Komponenten, andererseits eine Polymerisierung der in Lösung gehenden Einheiten zu abwechselnd großen Aggregaten.

Um diese Veränderungen auszuführen, muß in einem solchen System Arbeit geleistet worden sein. Diese Arbeitsleistung konnte nur dadurch zustande kommen, wenn sich ein Energiestrom in der Richtung bewegt, in welcher die Veränderung dieser Art erfolgt ist. Da sich in auffälliger Weise bei den Systemen fest-flüssig die gelöste Substanz verändert hat, so müßten wir annehmen, daß hier ein Energiestrom vom Lösungsmittel zum gelösten Komponenten wandern mußte, der dann hier die entsprechende Arbeit zu leisten vermochte. Es wird allgemein der Teil der Lösung, welcher für diese den Energieakkumulator bildet, als das Lösungsmittel bezeichnet. Die erfolgte Transaktion in der Lösung äußert sich dann durch bestimmte Veränderungen des Lösungsmittels, welche ein Herabsinken seines Energiegehaltes veranschaulichen, indem z. B., wenn sie wahrgelöste Stoffe enthält, ihr Siedepunkt höher liegt als unter gleichen Umständen derjenige des reinen Lösungsmittels. Unter günstigen Umständen gestattet gerade diese Veränderung, auf bestimmte Größen des gelösten Körpers zu schließen, und bildet so eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Wenn wir diese Vorgänge mit jenen der chemischen Verbindung vergleichen, so sind sie sich darin ähnlich, daß die Reaktionen da und dort mit einer Energiewanderung von einem Komponenten zum anderen verbunden sind. Die Lösung unterscheidet sich von der chemischen Verbindung dadurch, daß ohne Rucksicht auf die vorhan-

denen Mengenverhältnisse des zu lösenden Komponenten die im Reaktionsraum vorhandene Gesamtmasse des Lösungsmittels ebenfalls ohne Rücksicht auf ihre Menge sich in ihrem ganzen Quantum an der Reaktion beteiligt und so der zur Reaktion erforderliche Energiebedarf aus der ganzen Masse des Lösungsmittels gedeckt wird.

Es wird in der Lösung derselbe Zustand für diese Dimensionen gelten, wie wir einen solchen beim Urdissipat angenommen haben. Der gelöste Anteil zerfällt in eine Reihe individueller Teile, die verschiedener Größe sein können und in gegenseitiger Abhängigkeit von ihren Quantitäten stehen. Dieser Komponent entspricht dem Dissipat und bildet die Diskontinuität der Lösung, während an Stelle der Energie des Urdissipates hier in dieser zweiten Stufe ein Energie abgebender Faktor in Form eines chemischen Individuums auftritt, welcher die Kontinuität des Systemes darstellt.

Wenn wir uns nun über den Verlauf der Reaktion orientieren wollen, so müssen wir uns die Möglichkeit der Koexistenz der Kristallome einer Substanz im Raume bis zur makroskopischen Sichtbarkeit vorstellen.

Der denkbar einfachste Fall ist der, daß sich die Kristallome einfach durch Apposition aneinander reihen. Ein solches Gebilde stellt die Figur 18*) dar. Hier ist ein Aggregat von 4×4 Kristallomen gegeben und angenommen, daß jedes Kristallom aus 7×7 Feldern zusammengesetzt ist. Die Teilung des Aggregates ist in der Figur durch gestrichelte Linien zum Ausdruck gebracht. In je einem Kristallom ist das mittelste Feld mit 3 Schwebeeinheiten, 8 Felder mit je 2 Schwebeeinheiten und die restlichen 36 Felder mit je einer Schwebeeinheit versehen. Tritt zu einem so beschaffenen Körper ein ähnlicher, mit dessen Energie dieses System eine Potentialdifferenz ergibt, so wird die Reaktion von Kristallom zu Kristallom erfolgen, wie das schon bei der chemischen Verbindung der Körper angenommen worden ist. Es zeigen aber verschiedene Umstände, daß die Körper von diesem einfachsten Zustand der apponierten Zueinanderstellung der kooperierenden Einheiten weniger oder mehr entfernt sind, so in erster Reihe das Vorhandensein von Oberflächenkräften, die beweisen, daß die Energiespannung in einem Systeme keine gleichmäßig verteilte sein kann, sondern daß innerhalb eines selbständig auftretenden Volumens Maxima und Minima der Energieintensitäten abwechselnd auftreten müssen.

Wenn wir nun annehmen wollen, daß in einem Lösungsmittel, dieser Zustand der differenzierten Energieintensität herrscht, und zwar vom Mittelpunkte des Körpers radial an die Oberfläche ausgehend, so wird beim Zusammentreffen der einzelnen Kristallome bei der Entstehung dieses Körpers an Stelle der einfachen Apposition eine innere Verschiebung — Wanderung — eintreten müssen, wobei, wenn der Bewegung keine Hindernisse entgegentreten, die-

*) Siehe hinten Tafel I.

jenigen Teile der Kristallome, die eine gleich hohe Intensität der Energie besitzen, sich zu benachbarten Gruppen formieren werden.

Es wird der Fall eintreten, wie wir ihn in Figur 19*) schematisch dargestellt sehen können. Hier haben wir das ganze Korpervolumen förmlich zu einem großen Kristallom vereint, woraus deutlich ersichtlich ist, daß die Wanderung der Kristallome, die in Figur 18 gesondert dargestellt sind, derart erfolgte, daß jetzt sämtliche Felder des ideal festen Zustandes aller Kristallome im Zentrum vereinigt sind; um diese herum gruppiert sich der ideal-flüssige Anteil, während der ideal-gasförmige Anteil die äußerste Hülle des ganzen Systems bildet.

Durch diese innere Verschiebung der Energien erscheint nun, wenn wir diese Aggregation als makroskopisches Volumen annehmen wollen, das ganze Volumen als ein einheitliches Individuum.

Wenn sich diesem großen, individuellen Aggregate ein zweites Körpersystem mit kleineren Individuen gegenüberstellt und eine entsprechende Potentialdifferenz gegeben ist, so wird das große Individuum mit den kleinen Einheiten in Aktion treten und eine entsprechende Energiewanderung eine Verschiebung der Kristallomkonfiguration des zu lösenden Körpers zur Folge haben. Setzen wir den Fall, daß der Energieausgleich durch die Beanspruchung derjenigen Energiemenge erfolgt, welche an die äußerste Reihe der Felder der Figur 19 gebunden ist, so werden die darin enthaltenen Kristallome abgedrängt, und das Kristallom des Lösungsmittels um die äußere Felderreihe wird an Volumen einbüßen. Dieser Vorgang ist in der Figur durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Um diesen Anteil wird daher die ideal-gasförmige Phase des Körpersystems abnehmen und in demselben Maße die ideal-flüssige Phase zunehmen müssen.

Diese Umwandlung ist in Figur 20**) zur Anschauung gebracht, die bloß 26×26 an Stelle der 28×28 Felder der Figur 19 enthält, jedoch die entsprechende Anreicherung an ideal-flüssiger Phase und die korrespondierende Abnahme der ideal-gasförmigen Phase zur Darstellung bringt. Betrachten wir die Figuren 18, 19 und 20 für sich, so fällt uns nichts besonderes auf. Die hier vor sich gegangenen Umwandlungen führen im großen ganzen zu ähnlichen Gebilden, wie wir solche bei der Umwandlung der Aggregatzustände beobachten konnten. Nur müssen wir uns hier vor Augen halten, daß die Umwandlungen hier jene extremsten Möglichkeiten darstellen, die sich nicht bei einem Kristallom kleinster Größenordnung abspielen, sondern daß es sich hier eigentlich um eine Aktion von Kristallomvereinen handelt, die bezüglich ihrer Größe schon innerhalb der makroskopischen Sichtbarkeit liegen müssen, ja selbst im äußersten Falle ein erhebliches Volumen einer makroskopischen Substanz als reagierende Einheit aufzutreten vermag. Eine Lösung wird umso einheitlicher, d. h. aus einartigen Größen der gelösten Substanz bestehend sein,

*) Siehe hinten Tafel II.

**) Siehe hinten Tafel III.

je mehr sich die Menge des gelösten Stoffes dem Werte unendlich klein, und diejenige des Lösungsmittels dem Werte unendlich groß nähert, da man annehmen kann, daß der Ausgleich der Potentialdifferenz in solchen Fällen durch eine Energieintensität gleicher Größe bewirkt wird. Je konzentrierter die Lösung wird, um so mehr Möglichkeiten werden bestehen, daß zum Lösungsvorgange Energieintensitäten verschiedener Größen herangezogen werden, und daß entsprechend diesen variablen Größen auch variable Individuen des zu lösenden Körpers in Lösung gehen werden. Bekanntlich behandelt die physikalische Chemie die verdünnten Lösungen für sich, weil hier die Gesetzmäßigkeiten der Lösung infolge der Einartigkeit der sie bedingenden Energie recht einfache Gesetzmäßigkeiten zu beobachten gestatten, die sich in der Ionentheorie sehr günstig zusammenfassen ließen. Die Abweichungen von diesem einfachen Zustande wachsen jedoch mit der Konzentration, was durch die vorhergegangenen Erörterungen leicht zu erklären ist.

Eine Lösung wird sich umsomehr von einer chemischen Verbindung entfernen, je mehr sich der Wert unendlich groß des Lösungsmittels dem Werte unendlich klein des gelösten Komponenten nähert. Erreichen beide Komponenten die gleiche Größenordnung der kleinen Dimensionen, so haben wir es dann mit chemischen Verbindungen zu tun. Es ergibt sich daraus, von diesem vergleichenden Standpunkte aus gesehen, jene allgemeine Kennzeichnung der chemischen Verbindung, wonach ihre Entstehung auf die Kooperation von Phasen der kleinen Größenordnung zurückzuführen ist. Demgegenüber können wir konstatieren, daß die Lösung ein Produkt solcher energetischen Transaktionen ist, die sich zwischen Phasen verschiedener Größenordnung abspielen, und somit eine Lösung umso prägnanter ist, je größer die Differenz zwischen den agierenden Größenordnungen ausfallen wird.

Wie überall so finden wir auch hier die allmählich verlaufenden Übergänge, die dann Produkte liefern, deren Charakter, sowohl an den des Lösungszustandes, wie auch an eine chemische Verbindung zu erinnern vermag. Unter diesen Übergängen sind natürlich diejenigen am besten bekannt, deren Isolierung aus der Lösung möglich ist, und hierher gehören die Hydrate und andererseits Kristallwasser und Kristallalkohol, im allgemeinen die ein mitkristallisierendes Lösungsmittel enthaltenden chemischen Körper.

Die der Lösung entgegengesetzte Aktion verläuft entweder stufenweise mit Ausscheidung der einzelnen, durch die Lösung gebildeten Koexistenzen, also in Form einer irreversiblen Reaktion (Bildung von Hydraten und Kristallflüssigkeiten enthaltenden Individuen der ursprünglich lösungsmittelfreien Individuen), oder aber es tritt sämtliche Energie wieder in das Lösungsmittel zurück, ohne Zwischenstufen zu bilden, wodurch das ursprüngliche Produkt aus der Lösung zurückgebildet wird; ist dies ein fester Körper, dann in Form seiner Kristalle ohne Kristallflüssigkeit.

Die Kristallisation ist demnach ein der Lösung entgegengesetzter Vorgang und wird aus der Lösung in der Weise vor sich gehen, daß

ein dem Lösungsvorgang entgegengesetzter Energiestrom einsetzt, und in dieser Strömung ihres aufgenommenen Energiegehaltes zum Teil oder ganz entledigte Einheiten einem neuen Gleichgewichtszustand zustreben, der entweder eine Entmischung oder aber eine Kristallisation darstellen wird.

Die kolloide Lösung.

(Bedingungen der Initialreaktion.)

Die Entstehung der chemischen Verbindung wie auch diejenige der wahren Lösung habe ich auf dem Übergang von Energie aus einem Komponenten in den anderen, also als Ausgleich eines Energiegefälles durch den Übergang von Energie hoher Potenz zu jener niederer Potenz zur Darstellung gebracht, wobei der eine Komponent eines bestimmten Energiebetrages verlustig wurde, während der andere Komponent einen entsprechenden Energiebetrag aufgenommen hat. Sowohl chemische Verbindung, wie auch die wahre Lösung zeigen keine qualitativen Differenzen, sondern sie sind der Ausdruck für ganz bestimmte Quanten, wie sie sich gegenseitig der Reaktion gegenüberstellen, und infolgedessen Produkte, die einen Ausdruck der verschiedenen individuellen Größen der reagierenden Körper zum Vorschein bringen. Da diese Aktion durch einen Ausgleich der Energien bewirkt wird, läßt sich daraus folgern, daß auf diese Weise entstehende Systeme in sich eine entsprechende Stabilität aufweisen müssen, und ihr Vergehen und Entstehen zeitlich voneinander sehr weit getrennt sein kann, wenn die äußeren Umstände keine Änderung dieses stabilen Zustandes bewirken. Die kolloiden Lösungen, deren Stabilität weit geringer ist, als man sie bei wahren Lösungen allgemein findet, werden daher auch als im dynamischen Gleichgewichte befindlich angesehen. Die wahren Lösungen stellen demgegenüber das statische Gleichgewicht der natürlichen Körper vor. Die Labilität der kolloiden Lösungen ist gerade diejenige Eigenschaft, die ohne Ausnahme jeder kolloiden Lösung zukommt, und da diese Allgemeinheit so ausnahmslos dasteht, bildet sie auch denjenigen festen Punkt, den man als Angelpunkt zur Erklärung der kolloiden Zustände heranziehen kann.

Bringen wir Wasser mit Natriumhydrat zusammen, wobei beide Substanzen mit der Umgebung im Gleichgewicht sind, so wird durch den Lösungsvorgang zwischen Lösung und Umgebung eine Potentialdifferenz entstehen. Die Lösung ist wärmer als die Umgebung. Es ist klar, daß der Lösungsvorgang an sich Komponenten von einem niedereren Potential auf ein höheres in Bezug auf die Umgebung gebracht hat.

Wie in diesem Falle das Potential der Lösung der Umgebung gegenüber einen höheren Wert angenommen hat, gibt es auch ganz allgemeine Fälle, in denen sich „ein“ System anscheinend freiwillig auf ein niedereres Potential einstellen kann. So wissen wir, daß durch freiwilliges Verdunsten des Wassers die hinterbleibende Flüssigkeit kälter als ihre Umgebung bleiben kann. Es werden dann

mit der Zeit die Gleichgewichte mit der Umgebung hergestellt, wenn der eine oder andere Vorgang zum Stillstand gebracht worden ist.

Sehen wir von allen nebensächlichen Ursachen ab, auf welche diese Reaktionen zurückgeführt werden, so können wir im allgemeinen sagen, daß die Entstehung dieser Potentialdifferenz durch eine Verschiebung von Energien innerhalb eines Körpersystems bewirkt worden ist, um einen entsprechenden Gleichgewichtszustand mit dem Milieu erreichen zu können.

Es kann also an Hand dieser allgemein bekannten Tatsachen ein System auch in sich reagieren, und es muß nicht ein Energiestrom von Komponenten zu Komponenten zweier Systeme erfolgen, um einen angestrebten Gleichgewichtszustand zu erreichen. Im allgemeinen wird sich die Sache derart stellen, daß durch eine entsprechende Verschiebung innerhalb eines Reaktionskomponenten niederer energetischer Spannung in diesem selbst eine höhere Spannung erreicht wird, und dadurch dieser Komponent sich seinem Milieu, welches ursprünglich eine höhere Spannung hatte und diese unverändert beibehielt, anpassen kann. Hatten wir in der wahren Lösung ein koexistierendes System durch Entspannung der Energien erreicht, so haben wir hier ein System durch Anspannung der Energie des einen Faktors, die durch Stauung seiner Energieanteile höchster Potenz an den Stellen erfolgen wird, die mit dem zweiten in Berührung stehen, d. i. an seiner Oberfläche. (Beim Verdunsten des Wassers in seinem Dampfe.)

In Figur 21*) haben wir einige Kristallome zur Darstellung gebracht. Jedes dieser 6 Kristallome hat 11×11 Felder, in den Feldern sind die äußerste Reihe mit je einem Schwebeteilchen, die darauf folgenden 3 Reihen mit je 2 Schwebeteilchen, die nächste Reihe mit 3 Schwebeteilchen und das zentrale Feld mit 4 Schwebeteilchen beschickt. Makroskopisch wird ein Haufwerk solcher Kristallome den Zustand flüssig-fest ungefähr haben. Schieben wir diese Kristallome, wie es in Figur 22**) geschehen ist, zusammen, sodaß sie einen zusammenhängenden Körper bilden, so ist ersichtlich, daß die Peripherie des Körpers aus Feldern mit je einem Schwebeteilchen besteht, während das nächste Feld 2 Schwebeteilchen enthalten wird.

Wir können nun diesen Zustand erstens in der Weise ändern, daß wir dem System Energie zuführen, und es wird sich dann jene Reaktion ergeben, die mit entsprechender Volumenzunahme gepaart, das System dem flüssigen Aggregatzustand entgegenführen wird.

In Figur 23***) haben wir diesen Zustand auf je ein Kristallom bezüglich zur Darstellung gebracht. Figur 23a zeigt das ursprüngliche Kristallom und die oben angegebene Konfiguration. Figur 23b dasselbe Kristallom im Momente der Energieaufnahme, die anhand der Volumenvergrößerung dargestellt ist, und schließlich

*) Siehe hinten Tafel IV.
**) Siehe hinten Tafel V.
***) Siehe hinten Tafel VI.

Figur 23c die Umgruppierung des Kristalloms, welche durch die aufgenommene Energiemenge erforderlich geworden ist.

Stellen wir nun diese Konfiguration zu einem größeren Volumen zusammen, so finden wir an der Peripherie des Systems je 3 Reihen von Feldern, die eine Schwebeeinheit enthalten, und dadurch erscheint uns das System verflüssigt.

Das ist also der Fall, wenn eine fremde Energie von außen verflüssigend einwirkt, die dann im System selbst Platz nimmt. Ist aber keine solche Energie vorhanden, so kann ein solches System, wie es in Figur 22 dargestellt ist, sich selbst in einen ähnlichen Zustand versetzen, wobei an der Oberfläche ähnlich geartete Zustände herrschen können und somit das System nach außen, also für unsere Beobachtung einen ähnlichen Eindruck herbringen kann, wie wir ihn beobachten, wenn wir dem System äußere Energie zuführen würden.

Wandern nämlich die in Figur 21 dargestellten und aus den Feldern ideal-flüssig, ideal-fest, ideal-superfest bestehenden Kerne, sich zu gemeinsamen Aggregaten vereinigend, gegen das Zentrum der zu bildenden größeren Schwebeeinheiten, so erhalten wir einen Zustand, wie er in Figur 24*) zur Darstellung gebracht ist. Es läßt sich aus der Figur mit Klarheit ersehen, daß die Oberflächenhaut dieses Volumens durch drei aufeinander folgende Reihen von Feldern mit je einer Schwebeeinheit versehen ist, und dieses System wird deshalb nahezu unter den Umständen reagieren, wie wenn der Zustand der Figur 23 realisiert worden wäre, es wird also eine Verflüssigung eintreten, und ist diese Änderung durch das Vorhandensein eines zweiten Komponenten bedingt worden, so wird das vorher feste System sich auf einen Energiegehalt eingestellt haben, welcher dem flüssigen Komponenten entspricht, und die gegenseitige räumliche Durchdringung wird nunmehr vor sich gehen können, und wir gelangen so zu dem Gebilde einer kolloiden Lösung.

Hatten wir also vorhin eine wahre Lösung als eine Koexistenz bezeichnet, die durch gegenseitigen Energieaustausch zwischen den beiden Komponenten entstanden ist, so haben wir es hier mit einem Lösungssystem zu tun, dessen Entstehung auf eine energetische Aktion innerhalb e i n e s Lösungskomponenten zurückzuführen ist. Von diesem Standpunkte ausgehend darf es nicht schwer fallen, diejenigen Veränderungen, die während und nach Entstehung der kolloiden Lösung vor sich gehen mußten, eindeutig erklären zu können. Setzt der Reaktionsgang der kolloiden Lösung voraus, daß sich die Aktion im wesentlichen ohne Aktion der Energie aus einem Komponenten in den anderen vollzieht, so folgt daraus, daß zwei Komponenten zur gegenseitigen räumlichen Koexistenz gebracht werden können, wenn der zu dispergierende Komponent vorher in den entsprechenden energetischen Zustand gebracht worden ist und hierauf gelöst wird. Das Dispersions-

*) Siehe hinten Tafel VII.

mittel bleibt bei dieser Aktion energetisch unverändert, oder seine Änderung steht nicht im Zusammenhange mit der Konzentration der Lösung. Bringt man zur entsprechenden Zerkleinerung der zu dispergierenden Phase der kolloiden Lösung mechanische, elektrische Methoden zur Anwendung — Dispersionsmethoden — oder aber benützt man den Zustand einer feiner verteilten wahren Lösung dazu, um aus ihr etwas größere Partikel in kolloide Lösung zu bringen — Kondensationsmethoden — so gelangt man durch beide Arten dieser allgemeinen Methoden prinzipiell immer zu kolloiden Lösungen, in denen das Lösungsmittel eine von der Konzentration der gelösten Phase unabhängige weitere Existenz in der Lösung führt. Unter diesen Umständen gelangen wir meistens zu kolloiden Lösungen, die man als Suspensoide bezeichnet.

Neben diesen ganz allgemein möglichen Kolloiden steht eine zweite Gruppe, die diese Verteilung durch Assoziation der Schwebeteilchen zu individuellen Aggregaten verschiedener und innerhalb gewisser Grenzen selbsttätig verschiebbarer Größe eingehen kann und deren Vertreter fast allgemein diejenigen Systeme der kolloiden Lösungen bilden, die aus den Komponenten flüssig plus flüssig bestehen und gegenüber der vorhergenannten, wegen ihrer Empfindlichkeit als lyophobe Kolloide bezeichneten Gruppe als lyophile oder Emulsoide bezeichnet werden. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie nur mit großer Mühe vollständig entwässert bezw. vollständig des einmal aufgenommenen Dispersionsmittels entledigt werden können, ohne ihre Kolloideigenschaften zu verlieren oder ihrer chemischen Individualität verlustig zu werden. Werden sie innerhalb der Grenzen der Existenz ihrer chemischen Individualität mit einer Oberfläche eines zweiten Komponenten, des Dispersionsmittels, zusammengebracht, so vermögen sie aus sich selbst die Energieverschiebung auszuführen, welche wir vorhin besprochen haben. Der Unterschied zwischen Suspensoiden und Emulsoiden besteht also darin, daß bei den Suspensoiden der Zustand der Koexistenz zur kolloiden Löslichkeit von außen den in Lösung gehenden Komponenten durch beliebige äußere Kräfte beigegeben werden muß, während andererseits die Energieverschiebung bei den Emulsoiden durch die präformierten Individuen im System selbst gegeben ist und innerhalb der Formart fest-flussig bis flüssig selbsttätig verschoben werden kann (von Ausnahmen abgesehen).

Die Kopulation und Separation der Individuen im Suspensoid ist nur innerhalb ganz kleiner Distanzen des festen Aggregatzustandes möglich, und da die Energie hierzu von außen eingeführt werden mußte, so wird, falls das System einmal den Lösungszustand verlassen hat, eine neue Lösung nur dann entstehen können, wenn in irgendeiner Form dem Lösungssystem Energie von außen zugeführt werden kann. Daher die Empfindlichkeit der Suspensoide und die Fahigkeit der Emulsoide, in der Lösung innerhalb viel weiterer Grenzen zu beharren und nur durch entsprechend größere Einwirkungen dritter Lösungskomponenten schnell den Zustand der Lösung zu verlassen.

Die Frage, ob kolloide Lösungen gegenüber wahren oder molekularen Lösungen den höheren Größenordnungen angehören, ist, wie aus den Prämissen hervorgeht, nicht allgemein einheitlich zu bestimmen. Bei denselben chemischen Individuen wird die wahre Lösung, durch Dissoziation entstanden, kleineren Dimensionen angehören müssen als die durch Assoziation derselben Einheiten entstandene kolloide Lösung. Ob aber in einer hochkonzentrierten Lösung der Elektrolyte nicht Individuen ähnlicher Größenordnung möglich sind wie bei kolloiden Lösungen, scheint durchaus nicht ausgeschlossen. Umso weniger wird man die Dimension der Individuen der dispergierten Komponenten bei verschiedenen Substanzen als unbedingt sicheres Charakteristikum für eine kolloide oder wahre Lösung annehmen können, da hier sehr leicht der Fall eintreten kann, daß die wahre Lösung größere Einheiten zu bilden vermag, als solche in der kolloiden Lösung einer zweiten Substanz mit entsprechend kleineren Kristallomen als möglich angenommen werden können. Die Annahme der Homogenität bei den wahren Lösungen und die der Heterogenität bei den kolloiden Lösungen habe ich a limine zurückgewiesen. In diesen Gebieten hört der Begriff Homogenität vollständig auf, und man kann hier nur ausschließlich von heterogenen Koexistenzen sprechen. Es ist auch ferner der Umstand, der die leeren kolloiden Lösungen deshalb optisch leer erscheinen läßt, weil hier die Hydratation die Sichtbarkeit verhindert, nicht zu verstehen. Was soll denn die Hydratation bedeuten? Das Anstreben des Ausgleichens der Energien? Dieser Fall ist aber bei allen Kolloiden gegeben, und an den Oberflächen wird überall ein Zustand der gleichen Tendenz herrschen. Würde dieser Zustand in der Weise zum Ziele führen, daß eine Verschiebung der Energien durch einen Abtransport von Energiequanten aus einem Komponenten in den anderen stattfinden könnte, so kämen wir einfach zu wahren Lösungen, wie dies beispielsweise in den kritischen Gebieten der Fall sein kann. Die Grenze zwischen kolloider und wahrer Lösung liegt aber darin, daß bei der kolloiden Lösung die Bestrebung des Energieausgleiches nicht effektuiert werden kann und auf einem Punkt zum Stillstand gelangt. Es kann also sehr viele kolloide Lösungen geben, deren Lösungseinheiten gleich denen der wahren Lösung sind. In einer wahren Lösung, haben wir dispergierte Einheiten, die vom freien Ion über das gebundene Ion zu Komplexen unbekannter Größe führen können. Alle diese Einheiten verschiedener Größenordnung sind in der Lösung voneinander in vollständiger Abhängigkeit, und jede Verschiebung des Lösungszustandes bedingt eine gleichzeitige Aktion des ganzen gelösten Komplexes in voller Äquivalenz mit den dem System hiedurch zugeführten oder entnommenen Energiequanten. Durch jeden derartigen Eingriff wird im ganzen System eine Strömung in vorgeschriebener Richtung erfolgen müssen, die wir bei der Elektrolyse solcher Systeme ebenso wie bei der Kristallisation beobachten können. Wir haben also in der wahren Lösung die Koexistenz von einer Anzahl von Phasen verschiedener Größenordnung im gegenseitigen Gleichgewichte oder als gegenseitige

Funktionen gegeben. Die Art der nachherigen Existenz ist von den präformierten Existenzen abhängig und wechselt mit der Änderung derselben.

In der kolloiden Lösung wird jedes schwebende Individuum für sich formiert und ist im Rahmen seiner Existenzgrenzen unabhängig von den früher oder später entstandenen Individuen. Es herrscht in der kolloiden Lösung nicht jene Verkettung der Umstände, die einer einmal angefertigten Filmrolle kein Abweichen von der ursprünglichen Aufnahme gestattet, vielmehr ist die individuelle Freiheit besser gewährleistet, und innerhalb des Rahmens der Koexistenz kann jedes Schwebeteilchen seine persönlichen Eigenheiten auf der Bühne des Geschehens unabhängiger zur Schau tragen.

Während in einer wahren Lösung die aus ihr ausscheidenden Einheiten in oder gegen die Stromrichtung der Energie geführt werden und an ganz bestimmten fixen Punkten sich zwangsläufig zu einer neuen Koexistenz scharen müssen, fehlt die zwangsweise richtunggebende Strömung in den Kolloiden vollständig, da ja jede Änderung in der kolloiden Lösung durch eine Wanderung der Energie innerhalb der schwebenden Individuen stattfindet und keine Gegenseitigkeit einerseits zwischen den Schwebeteilchen und gleichzeitig andererseits zwischen Schwebeteilchen und Lösungsmittel vorhanden ist.

Es folgt daraus, daß aus einer kolloiden Lösung kein kristallisierendes Wachstum erfolgen kann, und die aus der Lösung scheidenden Aggregate unabhängig voneinander an sehr vielen Punkten der Lösung gleichzeitig ausgeschieden werden, ohne an irgendwelche orientierende Stromrichtung gebunden zu sein. Einmal aus der Lösung geschieden, wird jedes Teilchen je nach den Differenzen der spezifischen Gewichte nach oben oder unten zu gehen bestrebt sein ohne irgendwelche gegenseitige Verbindlichkeit. Es wird dann oben oder unten ein Haufwerk von kleinen Partikelchen eintreffen, die sich ihrem Zustande gemäß als Stäubchen nebeneinander lagern werden oder, wenn sie flüssig sind, zu einer Flüssigkeitsschicht zusammentreten. Die Kristallinität der Teilchen selbst hat damit nichts zu tun. Nicht die Kristallinität der Teilchen wird bei der wahren Lösung geschaffen und bei der kolloiden vernichtet, lediglich das Wachstum der ausscheidenden Teilchen findet bei der kolloiden Lösung, wie aus den Ausführungen hervorgeht, keine Unterstützung, und so bleiben mangels der orientierenden Energie diese Einheiten kryptokristallinisch. Amorphie und kolloide Löslichkeit können daher miteinander nicht in kausalen Zusammenhang gebracht werden. Ist die Ausscheidung in der kolloiden Losung besorgt, so kann durch entsprechende Einflusse ein kristallinisches Wachstum bis zur beobachtbaren Sichtbarkeit erfolgen. (Siehe die Arbeiten von *P. P. v Weimarn.*)

Eine bemerkenswerte Erscheinung kolloider Lösungen ist insbesondere bei Emulsoiden die Viskosität. Während bei den Lösungen der Elektrolyte diese Erscheinung auch eine allgemeine ist, fand man, daß bei kolloiden Lösungen die Viskosität, in derselben

Richtung oder durch dieselben Agentien bedingt, gegenüber den wahren Lösungen periodisch wiederkehrende Wertminima und -Maxima erreichen kann. Wir erhalten also bei den wahren Lösungen als Endergebnis eine stetig ansteigende oder abfallende Kurve, bei der kolloiden Lösung in derselben Richtung das Ansteigen und Abfallen derselben und bei dem oftmaligem Wechsel der Erscheinung schließlich eine Wellenlinie.

Die Erscheinung bei den wahren Lösungen bildet den Ausdruck jener stetigen Abhängigkeit der Lösungskomponenten, wie er durch die energetische Transaktion von Komponenten zu Komponenten bedingt wird, eine im System vor sich gehende Aktion, die nur in einem Sinne verlaufen kann und bei der entgegengesetzte Größen nur dann zum Vorschein kommen können, wenn der Reaktionsgang selbst ebenfalls die entgegengesetzte Richtung annimmt. Da in den kolloiden Lösungen dieser Weg nicht von Komponenten zu Komponenten führt, sondern sich innerhalb der schwebenden Individuen abspielen muß, wird eine Änderung der Viskosität jedesmal in entgegengesetzten Richtungen erfolgen können, wenn es in der kolloiden Lösung zur Bildung neuer schwebender Individuen kommt und wenn die gebildeten Individuen ihre Koexistenzgrenzen erreicht haben. Im einen Falle wird die Viskosität in der einen Richtung, im anderen Falle in der anderen Richtung abwechselnd eine Änderung erfahren können.

Die Größe der Viskosität wird davon abhängen, welche Distanz von der Oberfläche der einzelnen Schwebeeinheiten gegen ihr Zentrum mit der ideal-gasförmigen Phase erfüllt ist, bzw. wie weit die Verflüssigung im dispergierten Anteil gelangt ist. Je weiter diese Verflüssigung fortschreitet, umso geringer wird der Wert der Viskosität werden, und da durch Teilung und neue Aggregierung dieser Faktor nach oben und unten verschoben werden kann, so wird die Viskosität entsprechend diesen umgruppierenden Einheiten zu neuen Individuen mit ihrem abwechselnd zu- und abnehmenden Werte folgen müssen. Der successive Aufbau und Abbau von Individuen, ihre Trennung und Verschmelzung zu neuen Individuen muß notgedrungen zu diesen variablen Werten führen.

Die Unabhängigkeit des Dispersionsmittels vom dispergierten Komponenten der kolloiden Lösung beweist der Umstand, daß der Siedepunkt des Dispersionsmittels durch den dispergierten Anteil nicht in der Weise beeinflußt wird, daß er eine Funktion der Konzentration darstellen würde. Wir können also bei einer kolloiden Lösung aus dem Siedepunkte nichts über die gelösten Quantitäten oder deren sonstige Relationen zu einander erfahren. Da diese Relation fehlt, wird eine kolloide Lösung auch gar keine Ursache haben zu dialysieren, weil die Dialyse nichts anderes vorstellt, als den Ausgleich einer Potentialdifferenz zwischen dem im Lösungszustande befindlichen Dispersionsmittel und zwischen dem reinen Dispersionsmittel. Da diese Potentialdifferenz bei den kolloiden Lösungen nicht gegeben sein und so das die Membrane durchsetzende Lösungsmittel keinen Druck ausüben kann, wird auch keine Bewe-

gung in dieser Richtung stattfinden können. Alle Berechnungen daher, die aus hier beobachteten energetischen Äußerungen irgendwelche Konsequenzen ziehen, müssen wertlos sein, weil sie sich nicht auf den wirklich kolloiden Anteil der Lösung beziehen, sondern entweder unvermeidlichen Fremdstoffen oder aber demjenigen Anteil der Lösung entstammen, welcher in wahrer Lösung gegeben ist. Die daraus berechneten Größen der kolloiden Schwebeteilchen werden mit ebendemselben Fehler behaftet sein. Die Größe der Schwebeeinheiten muß nicht das Hindernis bei der Bewegung der Dialyse bilden, es kann vielmehr auch bei ganz kleinen Einheiten diese Bewegung ausbleiben, einfach weil keine Ursache vorhanden ist, welche diese Bewegung hervorbringen könnte.

Eine ebenfalls allgemeine Erscheinung ist die, daß emulsoide Kolloide keinen Schmelz- oder Erstarrungspunkt haben, daß vielmehr das Erstarren und Flüssigwerden an ein Intervall gebunden ist und allmählich übergangsweise erfolgt.

Wir haben in den Kolloiden das Dispersionsmittel mit seinem eigenen Gleichgewichtszustand und den dispergierten Anteil ebenfalls mit sich selbst im Gleichgewichtszustande vorhanden und schließlich an der Oberfläche zwischen Dispersionsmittel und dispergiertem Anteil eine Spannung, die einem angenäherten Gleichgewichte zwischen beiden Komponenten ungefähr gleichkommt. Wird von außen eine Energie in ein solches System eingeführt oder von dem System in die Umgebung abgeführt, so wird sich dieselbe von Ort zu Ort, das ist von innerer Oberfläche zu innerer Oberfläche stufenweise fortschreitend verbreiten, ohne daß eine gleichmäßige Verteilung im System gleichzeitig erfolgen wird. Die eintretende Energie wird auf das Dispersionsmittel und dann auf den dispergierten Anteil einwirken und jenen Anteil für sich zu ändern trachten, es wird also eine stufenweise Umgruppierung erfolgen müssen, bis in der ganzen Masse ein entsprechender Gleichgewichtszustand hergestellt ist. Es handelt sich also hier nicht um eine einheitliche Reaktion, sondern um eine ganze Reihe hintereinander verlaufender Reaktionen, die zeitlich aufeinander folgen müssen und deren Resultat nicht durch einen Punkt, sondern durch Intervalle gekennzeichnet sein muß.

Die Koexistenz zweier materiellen Systeme ist möglich, wenn wir annehmen, daß ihr ganzes Gefüge durch einen Energieausgleich zustande gekommen ist. Ebenso ist es aber möglich, Koexistenzen zu schaffen, wenn die energetische Aktion bloß die Oberflächen in einen Zustand versetzt hat, der eine gegenseitige Abstimmung der dort herrschenden Zustände bedingt. Eine krasse Analogie im makroskopischen Zustande geben etwa zwei aus verschiedenem Metalle bestehende Platten, die, wenn sie mit ihren gegenseitig zugekehrten Seiten aufeinander aufgeschliffen sind und gegeneinander gepreßt werden, dem Auseinanderziehen sehr wesentlichen Widerstand entgegensetzen können. Das Innere der Metalle ist verschieden, es genügt aber, ihre Oberfläche annähernd ähnlich zu gestalten, um den Hang nach einer Koexistenz wach zu rufen.

Alle Umstände, die dazu führen, die Oberflächen zu verändern, werden den Zusammenhang aufheben, er wird aber umso länger bestehen können, je mehr Anpassungsfähigkeit die sich gegenseitig berührenden Oberflächen besitzen. Bringen wir Gelatine und Wasser zusammen, so wird sich die Gelatine diesen Bedingungen aus der ihr innewohnenden Bestrebung — Umlagerung ihrer Energie — anpassen und schließlich in Koexistenz mit Wasser treten. Sie verflüssigt sich förmlich in das Wasser hinein, indem sie in ihr Volum Wasser aufnimmt (Quellung). Es ist damit die Richtung gegeben, in welcher die Energie Arbeit zu leisten hat. In einem System, in welchem die Energie vom Lösungsmittel zur Lösung des festen Komponenten herangezogen werden muß, herrscht die umgekehrte Richtung, es verschwindet der zu lösende Stoff im Lösungsmittel.

Alle Wirkungen, um die Oberfläche des Wassers oder die Gelatine zu ändern, werden zu einer Trennung der Lösung führen müssen. Die Wirkungen der Koagulatoren ergeben sich aus der Besprechung der wahren Lösung. Wir haben hier gesehen, daß diese Wirkung in einer Umgestaltung des Kristallomes des Wassers von flüssig auf fest erfolgt, und dadurch die Oberfläche des Kristalloms beeinflußt wird. Einschränkend kann nun hier jener Umstand wirken, daß dieselbe Substanz ihre Wirkung auch auf das Kolloid auszuüben vermag. Geschieht dies in gleichem Sinne, so wird die in die kolloide Lösung eingetragene Substanz peptisierend wirken, geschieht jedoch die Einwirkung im umgekehrten Sinne, so wird der Erfolg des dritten Lösungskomponenten eine Ausflockung des kolloiden Bestandteiles bewirken, dieser daher ein Koagulator sein.

Haben wir auf diese Weise die verschiedenen Koexistenzen an Hand der symmetrischen Anordnung der bewegten Schwebeteilchen im Raume getroffen und eine Zahl der wichtigeren Folgeerscheinungen kurz besprochen, so werden wir, um eine Übersicht zu gewinnen, im Folgenden diese Resultate in kurzen Beschreibungen in Worte fassen.

Die materielle Existenz stellen wir uns als aus zwei Faktoren bestehend vor: Der eine Faktor repräsentiert die Kontinuität, der andere Faktor die Diskontinuität. Die allgemeinste Form dieser Existenz ist die Urdissipation, deren kontinuierlicher Faktor jener unwägbare Anteil der Körperwelt bildet, den man auch Weltäther nennt. Er bildet das Dissipationsmittel. Der diskontinuierliche Anteil des Urdissipates sind die Atome bezw. die letzten unteilbaren Schwebeteilchen der Materie; sie bilden das Dissipat. Die Dissipation ist also die Koexistenz von Materie und Energie.

Diese Einheitlichkeit der Auffassung über die Koexistenzen läßt sich so weiterführen: Auf das Urdissipat folgen die Dispersionen, deren wir dreierlei Arten kennen lernten: a) die mechanischen Zerteilungen (Suspensionen und Emulsionen), b) die kolloiden Lösungen (Suspensoide und Emulsoide), c) die wahren Lösungen (molare und Ionen-Lösungen).

In diesen Dimensionen repräsentiert den kontinuierlichen Faktor das Dispersionsmittel, welches auch insbesondere bei wahren Lösungen als Lösungsmittel aufgefaßt wird. Den diskontinuierlichen Anteil bildet das Dissipierte oder Gelöste, welches Schwebeteilchen in der Größe von mikroskopischen Gebilden bis zur Größe eines Atoms enthalten kann, wie wir es bei der *Ostwald*'schen Einteilung gesehen haben und es dann als Mikron, Amikron, Molekelkomplex, Molekel oder Atom angesprochen wird.

In dieser Einteilung haben wir die in der Kolloidchemie übliche Sondierung miteingeführt, nur ist sie nicht als den Lösungen eigentümlich behandelt, sondern als Teil der einheitlichen Auffassung der materiellen Existenz überhaupt gegeben.

Im absoluten Sinne gibt es nur ein einziges, den Weltraum kontinuierlich durchsetzendes Medium, und das ist der imponderable Weltäther. Im relativen Sinne jedoch kann ein Dissipat für sich als den Raum kontinuierlich erfüllend gedacht werden, wenn wir mit unserem Blicke nur soweit reichen, daß uns dieses Dissipat kontinuierlich den Raum zu erfüllen scheint.

Ebenso wie man von der Ferne beobachtend den Wald als zusammenhängendes Ganze auf einem Berge sieht, und erst der Blick durch das Fernrohr einen lehrt, daß dieses Stück aus einer größeren voneinander durch Distanzen getrennten Anzahl von Bäumen besteht, ebenso sehen wir das Wasser — welches oft die Rolle des Lösungsmittels spielt — als ein den Raum erfüllendes, kontinuierliches Ganze an, obwohl wir wissen, daß die Theorie des diskreten Atoms hier ebenfalls jedem Atom einen für sich im Raume bestehenden Platz angewiesen hat.

Nun erscheint die Frage: Wenn dem so ist, warum behandeln wir das Wasser als Lösungsmittel und das darin dispergierte Kochsalz, die darin enthaltenen fettsauren Salze als dispergierten Anteil und nicht umgekehrt?

W i r n e n n e n d a s W a s s e r d e s h a l b L ö s u n g s - o d e r D i s p e r s i o n s m i t t e l, w e i l e s s i c h b e i d e n R e a k t i o n e n d e r L ö s u n g w i e e i n e i n h e i t l i c h e s I n d i v i d u u m v e r h ä l t.

Der Losungsvorgang ist die einfachste Form der Einverleibung. Ein Körper wird von dem anderen aufgenommen und verschwindet in demselben ohne Spur. Da wir das eigene Ich bei den Beobachtungen niemals ausschalten können, so vergleichen wir willkürlich oder unwillkürlich die beobachteten Vorgänge mit denjenigen, die durch uns oder mit uns gehen.

Bei der Aufnahme von Nahrung, welche ebenfalls eine Einverleibung darstellt, sehen wir auch das Individuum als Ganzes betätigt. Das Individuum mit allen seinen Organen beteiligt sich an diesem Vorgang, und so ist es eine Arbeitsleistung des organisierten Ganzen und dient auch dem organisierten Ganzen. Um etwas zu sehen, muß nicht der ganze Organismus beteiligt sein; es genügt, wenn eine kleine Anzahl von Organen an dieser Betätigung teilnimmt.

Diese viel komplizierteren Vorgänge sind uns nur deshalb verständlich, weil die sie ausführenden Teile uns makroskopisch zugänglich sind: Wir können sie sehen, greifen und erfassen so das Gesehene viel besser.

Unsichtbar für uns sind die Vorgänge, die sich durch die Einverleibung des gelösten Anteiles in der Lösung durch das Lösungsmittel abspielen. Greifbar werden sie aber durch das Experiment.

Lösen wir ein wenig Salz in sehr viel Wasser und untersuchen hierauf die Veränderungen, die das Wasser dadurch erfahren hat, indem wir seinen Siedepunkt prüfen, so werden wir finden, daß die Gesamtmenge des Wassers die gleiche Veränderung erfahren hat, gleichgültig, ob wir jetzt einen Bruchteil dieser Lösung oder aber das gesamte Quantum der Untersuchung unterziehen.

Das Wasser verhält sich also so wie eine einzige Einheit, wie ein Individuum, und dieses Verhalten des Wassers täuscht uns die kontinuierliche Raumerfüllung vor.

Dieser Analogieschluß dürfte dem Empiriker, der auch den Begriff des Lösungsmittels erdacht hat, vorgeschwebt haben, als er die Benennung für die komponierenden Teile der Lösung suchte.

Da wir als Lösungsmittel den komponierenden Faktor der wahren Lösung im engeren Sinne betrachten, so können wir, um den Sinn dieses Begriffes zu verallgemeinern, ihn für die Dispersionsmittel im allgemeinen anwenden.

Wir können demnach sagen, daß wir unter Dispersionsmittel allgemein jenen Faktor der Lösung verstehen, der sich ohne Rücksicht auf die Mengenverhältnisse der die Losung bedingenden Komponenten als einheitliches Individuum verhält.

Individuen, die dem Postulate am idealsten entsprechen, durch einfache Apposition jeden Raum und jedes Volumen zu erfüllen, sind auch unbegrenzte Lösungsmittel. Individuen dieser Art sind bekanntlich Gase. Bei diesen können wir nicht zwischen Gelöstem, und zwischen Lösungsmittel unterscheiden; beide können ebensogut als Lösungsmittel, wie auch als gelöster Komponent auftreten, und zufolge dieser Eigenschaft ist ihre gegenseitige Löslichkeit unbegrenzt.

Treten Flüssigkeiten als Lösungsmittel auf, so tritt ein neuer Faktor hinzu, der die Löslichkeit begrenzende Raum. Dieser Faktor ist das unter gleichen Bedingungen ständige Volumen, welches einer Flüssigkeit eigen ist.

Lösen wir bestimmte Körper in einer Flüssigkeit, so geht ihre Lösung dadurch vonstatten, daß die zur Lösung erforderliche Energie dem Lösungsmittel entnommen wird. Ist diese Quelle erschöpft und ein Gleichgewichtszustand eingetreten, so kann dieser Vorgang nicht fortgesetzt werden. An diesem Punkte angelangt erreichen wir die Grenze der Löslichkeit, die höchste Konzentration des gelösten Stoffes; eine solche Lösung ist gesättigt.

Wenn diese Reaktion mit dem Energietransport in so engem Konnex steht, wie vorhin beschrieben, so muß sich daraus ergeben, daß ein Konzentrationsmaximum nur bei denjenigen Lösungen ent-

stehen kann bezw. nur bei denjenigen Dispersionen, die durch Energieentnahme aus dem Lösungsmittel entstanden sind. Diejenigen Lösungen, die das Lösungsmittel energetisch verändern und bei denen diese Veränderung parallel mit der Zunahme der Konzentration zunimmt, gehören in das Gebiet der wahren Lösungen. Wird diese Grenze der Erschöpfung der Energie nicht erreicht, so gibt es auch hier keine Grenze der Löslichkeit. Solche Gebilde sind grenzenlos ineinander löslich. Ist die Energie sehr bald erschöpft, die für den Lösungsvorgang zur Verfügung steht, so wird die Grenze der Löslichkeit schon bei sehr geringen Konzentrationen erreicht, die an der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit liegen können und praktisch als „unlösliche Substanzen" bezeichnet werden. Im absoluten Sinne gibt es jedoch keine unlöslichen Körper.

Als typisch für die Klasse der begrenzten Löslichkeit gelten die Ionen-Lösungen im Gebiete der wahren Lösungen. Sie erreichen ausnahmslos eine Sättigungsgrenze, insoferne es sich um reine Lösungszustände handelt.

Die kolloiden Dispersionen bezeichneten wir als solche, deren Lösungsvorgang sich in der Weise abspielt, daß die zur Dispersion erforderliche Energie nicht dem Lösungsmittel entstammt.

(Wenn auch kolloide Lösungen die Siedepunktserscheinungen des Lösungsmittels in kleinem Maßstabe verändern, also einen Beweis dafür geben, daß ein energetischer Strom von Lösungskomponenten zu Lösungskomponenten geflossen ist, der die physikalischen Konstanten des Lösungsmittels verändert hat, so ist er darauf zurückzuführen, daß im Kolloid Elektrolyte vorhanden sind, daß sie durch den Lösungsvorgang entstehen [Hydrolyse]. In anderen Fällen ist die Zunahme der Siedepunktserhöhung nicht eine mit der Konzentration Schritt haltende Größe.)

Demzufolge ist es auch ausgeschlossen, daß die Konzentration kolloider Dispersionen eine Höchstgrenze zu erreichen vermag.

Wenn wir nun diese Konsequenzen unserer Anschauungen zur Umschreibung der Dispersionen benützen, werden wir zu folgenden Ergebnissen gelangen:

„Dispersionen sind Koexistenzen, in denen der eine Komponent ohne Rücksicht auf seine Menge sich als einheitliches Individuum benimmt bezw. uns als solches erscheint, der andere Komponent sich als aus vielen Individuen kleiner Größenordnungen zusammengesetzt erweist, die zwischen makroskopischer Sichtbarkeit und absoluter Unsichtbarkeit schwanken können."

Als wahre Lösungen werden die Dispersionen zu betrachten sein, in denen das Lösungsmittel den individuell einheitlichen Komponenten darstellt ohne Rücksicht auf seine vorhandenen Mengenverhältnisse, das Gelöste jenen Anteil der Lösung bildet, der in kleinen Einheiten wechselnder Größenordnung vorhanden ist.

Der Lösungsvorgang wird durch einen Energiestrom bedingt, der ein Potentialgefälle zwischen Lösungsmittel und gelöstem Anteil zum Ausgleich bringt.

Als kolloide Lösung werden wir diejenige Koexistenz bezeichnen, in welcher der eine Komponent ohne Rucksicht auf seine eigenen Mengenverhältnisse als individuelle Einheit in Erscheinung tritt, der gelöste Komponent als aus vielen Einzelindividuen bestehend erkannt wird. Der Lösungszustand wird bedingt durch Umgruppierung der Energie in den Individuen der Einzelkomponenten (des dispergierten Teiles) ohne Beanspruchung des Energiegehaltes des Dispersionsmittels.

Halten wir uns diese Umschreibung der kolloiden Lösung vor Augen, so ersehen wir daraus, daß die Hervorrufung dieser Koexistenz durch einseitige Beeinflussung eines Komponenten der Lösung möglich ist, oder durch Veränderungen innerhalb eines Komponenten der Dispersion der Lösungszustand heraufbeschworen werden kann. Die dazu erforderliche Energie kann dann im Lösungskomponenten selbst gegeben sein, oder aber sie kann ihm durch eine außerhalb des Systems stehende äußere Energie künstlich zugeführt werden.

Bringen wir ein Stück Leim, Gelatine oder trockene Seife in Wasser, so vollzieht sich dieser Lösungsvorgang automatisch; es ist in diesem Falle die zur Bildung einer Dispersion nötige Energie im Dispersionskomponenten selbst gegeben. Bringen wir ein Stück Silberdraht in Wasser, so vollzieht sich kein nennenswerter Vorgang. Verfahren wir aber so, daß wir, wie wir auf Seite 25 beschrieben, nach *Bredig* eine fremde, hier eine elektrische Energie in dem System erhalten, so wird diese Energie die Zerstäubung des Silberdrahtes veranlassen und ihm auch die Energie mitteilen, die zur Erhaltung eines Schwebezustandes erforderlich ist.

Diese Möglichkeit der Erzeugung von kolloiden Lösungen folgt unvermittelt aus der vorhin gegebenen Beschreibung.

Wenn wir nun weiter auf die dritte Art der Dispersionen eingehen, so erhalten wir für dieselben nachfolgende Beschreibung:

„Mechanische (grobe) Zerteilungen, Emulsionen und Suspensionen sind diejenigen Koexistenzen, in denen der eine Faktor ohne Rücksicht auf seine Mengenverhältnisse als individuelle Einheit in Erscheinung tritt, der dispergierte (emulgierte oder suspendierte) Anteil hingegen sich als aus Einzelindividuen bestehend dem freien oder mit Mikroskop bewaffneten Auge kennzeichnet. Der Zustand der Koexistenz wird durch Eintritt fremder Energien in das System bewirkt."

Die Umschreibung dieser Koexistenzen wird noch als die leichtfaßlichste erscheinen. Hier grenzen wir schon an die makroskopische

Sichtbarkeit, und man kann sich leicht durch direkte und sehr einfach zu bewerkstelligende Experimente von der Richtigkeit dieser Umschreibung überzeugen.

Schlämmen wir ganz fein zerteilte Kreide etwa in Wasser auf, so finden wir, daß durch diese Operation die Konstanten der physikalischen Beschaffenheit des Wassers nicht geändert wurden. Es siedet genau bei demselben Punkt wie vorher. Bringen wir die Lösung unter das Mikroskop, so erkennen wir mit großer Deutlichkeit die in Bewegung befindlichen kleinen Schwebeteilchen, während das Wasser als einheitliches Ganzes auftritt. Lassen wir die Aufschlämmung eine Zeitlang stehen, so setzt sie sich allmählich. Sie kann aber wieder durch anhaltendes Schütteln — eine fremde Energie — beliebig oft hervorgerufen werden.

Die Umschreibung der anderen Existenzformen gehört eigentlich nicht in den Rahmen dieser Arbeit. Ohne auf deren Sondereigenschaften hier einzugehen, will ich nur die prinzipiellen Bedingungen streifen, die sie an die hier gegebenen Definitionen anknüpfen.

Die chemische Verbindung erscheint nach dem Gesagten als Koexistenz von Komponenten gleicher Größenordnungen. Die zur Reaktion gelangenden Individuen gehören beiderseitig in die Größenordnungen zwischen Atom und mit unseren optischen Hilfsmitteln unerreichbarem Molekelkomplex.

In der chemischen Verbindung also reagieren Individuen der kleinen benachbarten Dimensionen miteinander. Auch hier ist es nicht nötig, daß die Individuen derselben Größenordnung angehören, nur da wir in diese Dimensionen nicht hinabsteigen können, bleibt diese Reaktion ein Spiel, an dem beiderseitig gleiche Größen beteiligt sind, wie etwa in einem Kampfe, wo Mann gegen Mann stehend die Kräfte zum Ausgleiche bringt.

Mit diesen Umschreibungen haben wir den Ring geschlossen und ausgehend von einer einheitlichen Basis jene wichtigen Erscheinungen erklärt, wie wir sie als chemische Verbindung, Ionen, molekulare Lösungen, kolloide Lösungen (Suspensoide, Emulsoide) makroskopische Koexistenzen (Emulsionen, Suspensionen) kennen. Ihre Existenz beruht auf nichts anderem als auf der Tendenz der irdischen Vorgänge, durch Wechseln der Konfiguranten im Raume und durch Änderung der Raumgebilde an Rauminhalt stets anwachsende Individuen zu ergeben, die entweder als solche Größen den anderen gegenübertreten oder aber mit ihren Teilen zum Eingang von Reaktionen befähigt sind.

Wir können uns hier nicht auf den Standpunkt stellen, daß die chemische Aktion eine Folgeerscheinung der Eingriffe chemischer Energie sei, die physikalische Aktion eine Folgeerscheinung physikalischer Kräfte. Die Sonderung der Erscheinung nach wissenschaftlichen Gebieten, ihre für die Systematik notwendige Einschachtelung in Disziplinen ist weiter nichts als eine Abstraktion des menschlichen Verstandes. Sie hat gar keinen durch die Natur bedingten Hinter-

grund, und es fehlt ihr jede objektive Wirklichkeit. Auf dem Gebiete der Erscheinungen der Natur spielt sich alles in ununterbrochenen Übergängen ab. Man muß auf diesen Umstand hinweisen und sich ihn wiederholt einprägen, weil wir gern bereit sind, die eingeschachtelte Sonderstellung der Wissenszweige nach Büchern auch auf die Natur zu übertragen.

Die chemische Verbindung ist in ihrem äußersten Wesen eben nichts anderes als eine gegenseitige Raumdurchdringung ihrer Komponenten und bildet so das Anfangs- oder Endglied jener von uns unterschiedenen Reihen, die wir gekennzeichnet haben.

Jener Differenzierung, die die kolloiden Lösungen den wahren Lösungen in der Weise gegenüberstellt, daß angenommen wird, die wahren Lösungen seien „molekulare Zerteilungen eines Stoffes in den anderen", bin ich hier aus dem Wege gegangen.

Auf einige Ursachen habe ich schon an früheren Stellen hingewiesen. Der Unterschied zwischen einer bestimmten wahren Lösung und einer anderen bestimmten kolloiden Lösung kann wohl experimentell darin gefunden werden, daß in einem Falle die Schwebeteilchen der wahren Lösung als den molekularen Dimensionen angepaßt gefunden werden, jene der kolloiden Lösung aber höheren Dimensionen angehören. Verallgemeinert kann aber dieser Umstand nicht werden, und auch die experimentellen Begleiterscheinungen lassen sich nicht voll und ganz dieser Anschauung anpassen.

Die Dimensionen der einzelnen Schwebeteilchen, die man auch als Dispersitätsgrad des Lösungssystems bezeichnet, sind der berechtigte Maßstab zur Kennzeichnung einzelner solcher Gebilde und zu ihrem Vergleiche mit anderen. Er ist aber nicht der absolute Maßstab zur Kennzeichnung der allgemeinen Erscheinung, die wir als „Kolloid" kennen.

Kolloide und wahre Lösungen unterscheiden sich in erster Linie und ganz allgemein und ausnahmslos dadurch, daß wahre Lösungen ein System mit e n t s p a n n t e n E n e r g i e n darstellen, ein System durch gegenseitigen Ausgleich der differenzierten Kräfte darstellen, während kolloide Lösungen gerade im Gegenteil durch Energiestauung des einen bezw. innerhalb eines Komponenten entstehen und dadurch ein System mit g e s p a n n t e n E n e r g i e n darstellen. Darin liegt auch ihr allgemeiner Charakter: I h r e L a b i l i t ä t.

Die Labilität ihrer Existenz und die darin liegende Arbeitsfähigkeit dieser Systeme ist diejenige Eigenschaft, welche die Kolloide so hervorragend kennzeichnet. Aus diesem Grunde habe ich so eingehend bei diesem Thema verweilt. Dieser Umstand ist nicht so sehr für den Wissenschaftler wie für den Techniker von ausschlaggebender Bedeutung. Diese in der Natur der Kolloide gelegene Fähigkeit der Arbeitsleistung gibt dem Techniker den zum Gebrauche geheizten und in den meisten Fällen sehr hoch gespannten Dampfkessel der Natur fertig gebildet in die Hände, und die sichere Kenntnis dieses Umstandes gibt den Kolloiden jene Bedeutung, die sie für den kulturellen, technischen Fortschritt besitzen.

Ihre genaue Kenntnis gibt uns die Möglichkeit, Energie zu sparen und den natürlichen Speicher zu benützen.

(Wir ersehen aus diesen Bildern, die nichts anderes darstellen wollen als die Verkettung der Raumgebilde, ausgehend von der denkbar kleinsten Schwebeeinheit, zu jenem kleinsten Gebilde der vektoriell orientierten oder im Raum symmetrisch angeordneten Kristallome, die die kleinsten Einheiten unserer wirklich realisierten Welt darstellen, bis zu welcher Größe wir die Erscheinungen durch Denkarbeit überbrücken können, um so bis an die Pforte des Bereiches des idealen Zustandes der Materie zu gelangen. Man kann dann diese Verkettung fortführen, indem sich durch Konstellation einer Anzahl von Kristallomen größere Einheiten bilden, die als solche zur Reaktion gelangen, wie jene größere Einheit, die wir als Dispersionsmittel in die Reaktion eintreten sahen, oder aber sie stehen in auffallender Differenzierung zu dem sie umgebenden Raume und bilden die flüssigen oder festen Kristalle als sichtbare Individuen formiert.

Im flüssigen Zustande formieren sie sich schließlich zu Zellen, Zellgemeinschaften, Organellen, Organen und ergeben zum Schluß jene großen Organismen, die uns in der lebenden Welt entgegentreten.

Gerade in diesem Reiche — dem Gebiete der Biologie — sehen wir diese Erscheinungen klar hervortreten und den Ausgleich zwischen den Raumgebilden und ihrer Umgebung vor sich gehen, den wir dann als „Ernährung", „Fortpflanzung", „Anpassung" bezeichnen, und wo bald das ganze Gebilde, bald dessen Teile sich an der Reaktion beteiligen.

Kommt ein Tier in eine kalte Zone, so sucht es sich diesen Bedingungen anzupassen. Die Epithelzellen produzieren mit der Zeit einen Pelz. Dieser Pelz ist nichts anderes als ein Mittel, um zwischen dem nackten Körper des Tieres und der umgebenden Luft, die bedeutend kälter ist, einen allmählichen Ausgleich der Temperatur zu bewerkstelligen, um die Produktion der Wärme im Tierleib mit der durch die Luft bedingten Abkühlung in Ausgleich zu bringen.

Die Organisation des Tieres gleicht ihre Funktion mit der Umgebung aus.

Kommt ein Mensch in solche Regionen, so tötet er ein Tier, legt sich dessen Pelz um und schafft sich so Wärme. Die Wirkung ist die gleiche.

Im ersten Falle haben an dieser Aktion die Epithelzellen des Tieres lediglich Anteil gehabt, im zweiten Falle das Individuum als solches.

So sehen wir die Entwicklung immer fortgehen, obwohl sie nebenbei auch in beiden Formen gleichzeitig auftritt.

Wenn eine Mutter ihrem Kinde die Brust zum Stillen reicht, so ist an diesem biologischen Akte ein Teil der Zellen des mütterlichen Körpers betätigt. Entwöhnt die Mutter das Kind und holt für das Kind die Nahrungsmittel aus der Umgebung, so ist es dann die Summe der Zellen der Mutter, die diese Leistung verrichtet.

Wie weit wir auch die Dinge verfolgen, überall treten uns diese und nur diese Erscheinungen entgegen, die sich von einheitlichen Anfängen einfacher Systeme allmählich bis zu den kompliziertesten Mitteln des Lebens und der Produktion entwickeln.)

Nachweis der Koexistenzen.

Wenn wir, eingehend auf die vorhergehenden Umschreibungen, die Mittel suchen, welche es uns ermöglichen, die Zustände zu erkennen, die wir charakterisiert haben, so werden wir Untersuchungen vornehmen müssen, die den Einzelheiten der Umschreibungen entsprechen.

Zunächst erhalten wir zwei große Gruppen:

1. Die Gruppe der chemischen Verbindungen.
2. Die Gruppe der Dispersionen.

Wie wir in der analytischen Chemie die zusammen vorkommenden Teile erst in Gruppen scheiden, indem wir Gruppenreagentien anwenden, so werden wir auch hier ähnlich verfahren müssen.

Der Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und einer Dispersion im allgemeinsten liegt darin, wie wir sahen, daß bei letzterer der eine Komponent in Bezug auf den anderen e i n unbegrenzt großes Individuum darzustellen vermag, während bei der chemischen Verbindung die Größe der gegenseitig zur Reaktion gelangenden Individuen vollständig bestimmt ist und, dieselben Umstände vorausgesetzt, auch dieselbe bleibt.

Bringen wir in ein Becherglas eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt in abgemessener Menge, fügen zu dieser eine ebenso bekannte Menge Schwefelsäure, so wird ein Niederschlag von Baryumsulfat entstehen, wir können nun diesen abfiltrieren und durch Analyse seinen Gehalt an Ba und SO_4 bestimmen. Auch können wir zur Kontrolle das Filtrat prüfen und die Menge der verbliebenen Schwefelsäure bestimmen. Wir können nun die Menge der Schwefelsäure vergrößern und verkleinern und wir werden zu der Überzeugung gelangen, daß schließlich stets dieselbe Menge Ba auf dieselbe Menge SO_4 entfällt, daß dieses Verhältnis ein ständiges ist, wie es ja aus der Lehre der konstanten Proportionen bekannt ist. Dieser Analysengang gibt uns die Gewähr dafür, daß beiderseits engbegrenzte Individuen eines Systems miteinander in gegenseitige Reaktion getreten sind.

Lösen wir Kochsalz in Wasser, so können wir diese Lösung fast bis zur unendlichen Verdünnung mit Wasser versetzen, ohne daß die Koexistenz dieser Komponenten gestört wird, ebendasselbe können wir auch mit einer Lösung von Leim, Gelatine in Wasser, von Schießbaumwolle in Äther oder von Kautschuk in Benzin machen. Ohne Rücksicht auf die Masse und das Volumen des Lösungsmittels erweitert sich die Koexistenz mit Zunahme der Menge des Lösungs- oder Dispersionsmittels. Die Grenze dieser Möglichkeit der Koexistenz hört erst mit der Grenze der Nachweisbarkeit der

dispergierten Komponenten auf, ist demnach unseren Hilfsmitteln entsprechend als unendlich zu betrachten.

Ähnlich dem hier angeführten Beispiele, welches wegen seiner allgemein bekannten Anwendung angeführt worden ist, wird man zur Konstatierung, ob man eine Lösung oder chemische Bindung vor sich hat, alle Untersuchungsmethoden anwenden können, die es zu eruieren gestatten, welche Art Individuen es sind, die miteinander bei der Aktion in Fühlung treten müssen.

Sollen die Dispersionen auf ihren Charakter untersucht werden, so wissen wir hier schon, daß wir den einen Teil derselben als einziges Individuum der Reaktion zu betrachten haben und wir dann darüber Aufschluß erhalten, ob es sich um eine wahre Lösung oder eine kolloide bezw. mechanische Dispersion handelt, wenn wir diesen Komponenten der Lösung auf seine Veränderungen untersuchen.

Hat sich das Dispersionsmittel in seinen physikalischen Eigenschaften durch den Lösungsvorgang verändert, dann haben wir eine wahre Lösung vor uns; ist diese Veränderung ausgeblieben, dann müssen wir nach dem Gesagten annehmen, daß es sich um eine kolloide oder aber mechanische Dispersion handelt.

Werden Stoffe in Lösungsmitteln gelöst, welche die Fähigkeit besitzen, wahre Lösungen zu bilden, so wird der Dampfdruck des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff beeinflußt.

Es zeigt sich bei diesem Experiment, daß hier lediglich die Anzahl der in Lösung gehenden Einheiten (Kristallome) in Frage kommt, ohne Berücksichtigung des sonstigen chemischen Charakters der zu lösenden Komponenten, und diese Beziehung mit der Masse des Lösungsmittels im Einklang steht.

Eine Auflösung eines Stoffes in einer Flüssigkeit kann diese Beziehung nur dann eingehen, wenn der energetische Gehalt des Lösungsmittels durch den Lösungsvorgang beeinträchtigt würde. Die so erzielte Dampfdruckerniedrigung ist also ein Mittel, um zu untersuchen, ob dieser Fall vorliegt oder nicht.

(Im allgemeinen wird dieses Mittel zur Bestimmung des Molekulargewichtes benützt.)

(Die Methoden zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung sind in allen ausführlicheren Lehrbüchern der allgemeinen Chemie zu finden!)

Ein zweites Verfahren zur Eruierung dessen, ob eine Beeinflussung der Energie des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff erfolgt ist, ist die Konstatierung, ob der Gefrierpunkt des Lösungsmittels eine Änderung erfahren hat.

Auch hier wird derselbe Satz Geltung finden: Lösungen, welche die gleiche Anzahl reagierender Einheiten (Kristallome) in gleichen Volumen enthalten, werden den gleichen Gefrierpunkt besitzen.

(Die Abweichungen von diesen Gesetzmäßigkeiten und ihre Ursachen findet man in Lehrbüchern der allgemeinen und Elektrochemie beschrieben.)

Haben wir eine Lösung nach der obenerwähnten kryoskopischen oder ebullioskopischen Methode oder nach ähnlichen Methoden,

wie z. B. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, untersucht und gefunden, daß das Lösungsmittel eine der Menge des Stoffes annähernd proportionale energetische (physikalische) Veränderung erlitten hat, so liegt eine wahre Lösung vor.

Fehlen diese Beweise des Lösungszustandes, so handelt es sich nicht um eine wahre Lösung, sondern um eine kolloide oder Makro-Dispersion.

(Es muß hier bemerkt werden, daß das Verhalten der Dispersionen bezüglich ihrer Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdruckerhöhung eine Erklärung zu finden sucht, die im Gegensatz zu dem Gesagten stehen könnte.

Ausgehend von dem Standpunkte, daß die Dispersionen ihre Eigenschaften einfach als Funktionen ihrer inneren Oberfläche erhalten, welche Größe aus dem Quotienten der Oberflächengröße der dispersen Phase und dem Volumen des Dispersionsmittels hervorgeht, nimmt *Wo. Ostwald* an, daß die Gefrierpunktserniedrigung proportional der Größe ihrer inneren spezifischen Oberfläche sei, und stellt folgende Kalkulation auf:

Der Wert $\triangle$ mol = 1,84°, die molare Gefrierpunktserniedrigung molekulardisperser Systeme ergäbe sich als die kapillare Depression maximaldisperser Systeme (Moleküle—Ionen), die ein Mol disperser Phase im Liter Wasser enthalten.

Bei solchen maximaldispersen Systemen tritt dann die Vereinfachung ein, daß statt der spezifischen Oberfläche die Konzentration d. h. die Anzahl der Teilchen pro Volumen gesetzt werden kann, da hier alle Teilchen praktisch gleich groß sind.

Dieses gilt natürlich nur in entsprechenden Grenzfällen (bei unendlicher Verdünnung).

Es gilt dieser Fall nicht für konzentrierte Lösungen und speziell nicht bei Zumischung von polymeren Assoziaten und insbesondere kolloiden Teilchen, die für die molare Lösung zu kleine Gefrierpunktserniedrigungen geben. Um den normalen Maximalwert $\triangle$ auch hier zu haben, braucht man mehr von diesen größeren Teilchen pro Volumen.

Nimmt man der Einfachheit halber zunächst einfache Proportionalität zwischen spezifischer Oberfläche und Gefrierpunktserniedrigung an (in Wirklichkeit besteht vermutlich nur einfache Symbiose), so verhält sich die spezifische Oberfläche (Ω m) von molekularen Teilchen von einem durchschnittlichen Durchmesser von 0.1 μ zu Teilchen von einem Durchmesser 11 $\mu\mu$ (Kolloide) bei Annahme der Kugelgestalt etwa wie $5 . 10^3 . 5 . 10^5$ resp. wie 1000. 1. Zur Erreichung derselben spezifischen Oberfläche braucht man also tausendmal mehr kolloide Teilchen in demselben Volumen als bei Verwendung von Molekulen.

Um die normale resp. maximale Gefrierpunktserniedrigung in Wasser zu erhalten, müßte man z. B. 197,2 g Gold, also rund 200 g Gold in 1000 cm³ Wasser molekular auflösen, ein molares molekulares Golddispersoid enthielte also ca. 20 % Au. Eine kolloide

Golddispersion mit gleicher spezifischer Oberfläche müßte dagegen $\frac{200 \times 1000}{1000}$ d. d. 200 Teile (?) Au auf einen Teil Wassers enthalten, mit anderen Worten erst eine 99,5 %ige Lösung, welche nur 0,5 % Losungsmittel enthielte, also ein Goldschlamm, würde eine Gefrierpunktserniedrigung von $1{,}84^0$ ergeben. Ein Goldschlamm mit einer Teilchengröße von 100 $\mu\mu$ und ca. 5 % Wasser würde ein $\triangle$ von ca. 0,1 ergeben, desgleichen ein solcher mit Teilchen von 10 $\mu\mu$ und ca. 33 % Wasser.

Umgekehrt würde ein 2 %iges Goldsol, das zu den konzentriertesten normalerweise zur Beobachtung gelangenden Goldsolen gehört, bei einer Teilchengröße von 100 $\mu\mu$ eine Depression von 0,000184, bei einer Teilchengröße von 10 $\mu\mu$ eine solche von 0,00184, d. h. die Änderung in der dritten Dezimale anzeigen.

Diese Werte der Größenanordnung entsprechen den Resultaten der experimentellen Erfahrung, insbesondere wenn man den $\triangle$ erhöhenden Einfluß der Verunreinigungen in Rechnung zieht.

Nehmen wir weiter an, daß die kapillaren Gefrierpunktserniedrigungen in erster Annäherung unabhängig sind von der speziellen chemischen Zusammensetzung der dispersen Phase, wie dies ja die klassische Theorie der Lösungen lehrt, so würde ein Dispersoid, das wie nasses Filtrierpapier einen $\triangle$ - Wert von $0{,}1^0$ zeigt und nach *H. Bechhold* Poren von ca. 1 μ = 1000 $\mu\mu$ Durchmesser hat, eine Konzentration von 99 % festem Stoff resp. einen Wassergehalt von 1 % besitzen müssen. Desgleichen würde ein Dispersoid von der Art der Tonkugel von *Bachmitzer* der man nach den Resultaten mit Filterkerzen höchstens eine Porengröße von 700 $\mu\mu$ zuschreiben kann, und welche ein $\triangle$ von 0,7 zeigt, eine Konzentration von 99,3 resp. einen Wassergehalt von ca. 0,7 aufweisen müssen. In Wirklichkeit sind in den letzten beiden Fällen viel höhere Wassergehalte verwendet worden, wennschon die betreffenden Erscheinungen theoretisch bei den geringsten Wassergehalten am intensivsten sein müßten.

Hieraus würde sich ergeben, daß wenigstens ein Teil der Poren und Hohlräume im Filtrierpapier und in den Tonkugeln feiner ist, als die angegebenen Werte besagen. Dieser Schluß entspricht mit sehr großer Wahrscheinlichkeit dem wirklichen Verhalten. Überdies wirken stets vorhandene molekulare Vereinigungen natürlich ebenfalls im Sinne einer Erhöhung des $\triangle$ - Wertes.

(Soweit *Wo. Ostwald*, der gleichzeitig an Hand dieser Theorie eine neue Kapillartheorie zu entwickeln glaubt.

So interessant auch die Ausführungen *Ostwald's* in dieser Beziehung sind, können sie durchaus nicht als bindend gelten.

Das Beobachtungsmaterial, welches die Grundlage dieser Anschauung bildet, ist erstens zu gering, um eine Verallgemeinerung zuzulassen, es ist aber auch viel zu einseitig, um als Basis allgemeiner Ausführungen zu gelten.

Diese Ausführungen eröffnen ein großes theoretisches Arbeitsfeld und waren als solche äußerst berucksichtigungswürdig.)

Halten wir nun weiter an der Umschreibung der dispersen Systeme fest, wie ich sie gegeben habe, und sondern das Gebiet der wahren Lösungen vom Gebiete der kolloiden und Makro-Dispersoide dadurch ab, daß wir annehmen, daß in den wahren Lösungen der Energieinhalt des Lösungsmittels durch den Lösungsvorgang beeinflußt wurde und so das Lösungsmittel ein verändertes physikalisches Gefüge gegenüber der reinen Substanz desselben aufweisen muß, so ist damit gleichzeitig gesagt, daß hier eine Potentialdifferenz auftreten muß, wenn sich eine solche Lösung mit dem reinen Lösungsmittel irgendwo im Raum unvermittelt zusammenfindet. Bringen wir ein solches Gefälle in der Weise zusammen, daß diese Potentialdifferenzen meßbar werden, so erhalten wir in Form von Druckwerten diese Potentialdifferenz nach außen meßbar. Das ist die bekannte Erscheinung des Lösungs- oder osmotischen Druckes, und ihr Ausgleich ist die schon eingangs erwähnte Erscheinung der Diffusion und Dialyse.

Wird über eine wässerige Lösung eines Elektrolyten, etwa Kochsalz, das reine Lösungsmittel geschichtet, so erfolgt in kürzerer oder längerer Zeit eine vollständige Vermischung der beiden Teile. Es wird Kochsalz in das reine Wasser, und Wasser in die Kochsalzlösung solange eindringen, bis ein Ausgleich der Potentialdifferenzen eingetreten sein wird.

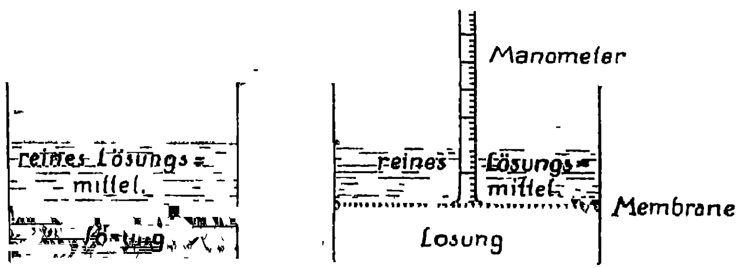


Fig. 25. Schema zur Messung osmotischer Drucke.

Wir lernten nun kennen, daß, wenn wir dieses System derartig aufstellen, daß die Lösung in Form einer Gallerte vorliegt, die Beobachtung erleichtert werden kann. Noch besser meßbar wird aber die Erscheinung, wenn wir, ehe wir die reine Flüssigkeit über die Lösung schichten, dazwischen eine Membrane einschalten, die nur das Wasser hindurchläßt, nicht aber den Elektrolyten. Der Elektrolyt ist dann den Kräften, welche ihn in das Wasser hineinzutreiben suchen, trotz der Einschaltung der Wand ausgesetzt; die Wand hindert ihn jedoch, und so muß die Wand den Druck aushalten. Bringt man nun an diese Wand einen Druckmesser — Manometer — an, so kann man damit den osmotischen Druck messen (Fig. 25).

(*Pfeffer* hat als erster solche semipermeablen Membranen dadurch hergestellt, daß er feinporöse Tonzellen mit Ferrozyankalium

tränkte und dann in eine Lösung von Kupfersulfat einlegte. Es entstand ein feines Häutchen von Ferrozyankupfer, welches gegen Zuckerlösungen beispielsweise sich als halbdurchlässig erwies, d. h. es ließ bloß das Lösungsmittel passieren. Der Zelle gab er Zylinderform, brachte die Zuckerlösung hinein und verstopfte die Öffnung der Zelle mit einem Propfen, in welchem ein Manometerrohr angebracht war; taucht man die so hergerichtete Zelle in reines Wasser, so steigt die Lösung im Manometer. Bei einer 10 %igen Zuckerlösung beträgt der Druck beiläufig eine halbe Atmosphäre.)

Haben wir eine Dispersion vor uns, in welcher der energetische Inhalt des Lösungsmittels nicht tangiert ist, wie wir sie als kolloide und Makro-Dispersionen erkannt haben, so ist zu dieser Reaktion keine Ursache gegeben und sie bleibt einfach aus.

Damit haben wir die allgemeinen Mittel besprochen, die uns in den Stand setzen, zwischen wahren Lösungen und kolloiden wie Makrolösungen qualitativ unterscheiden zu können.

Systematik der Lösungen.

In dem Gebiete der kolloiden und Makro-Dispersionen läßt sich eine prinzipielle Differenzierung nicht durchführen, wie es aus den angeführten Umschreibungen klar hervorgeht. Wir wissen, daß die Ursache der Entstehung dieser koexistierenden Gebilde auf der gemeinsamen Grundlage steht, die wir darin fanden, daß der Schwebezustand durch die innerhalb e i n e s Komponenten vor sich gehenden Änderungen bedingt ist, während der andere Komponent in seinem Wesen dadurch unbeeinflußt bleibt. Diese Dispersionen bilden eine kontinuierliche Reihe ohne jedwede Unterbrechung. Wir können also hier nur praktische Grenzen ziehen, die sich für bestimmte Zwecke nützlich erweisen werden, im großen und ganzen aber werden fast ausnahmslos alle Erscheinungen, die wir in diesen Gebieten beobachten können, natürlich für beide bloß praktisch auseinandergehaltene Zustände eher gleiche Gültigkeit haben, nur werden sie meistens hier stärker, dort schwächer hervortreten, also quantitativ, wie die Grundlage der praktischen Einteilung voneinander verschieden sein.

Diese Einteilung haben wir bereits berührt. Es handelt sich um die *Wolfgang Ostwald*'sche Ansicht (Siehe Seite 23), die das Gebiet der Makrodispersionen dadurch begrenzt, daß sie es mit den Sichtbarkeitsgrenzen des Mikroskopes in Relation bringt.

Diejenigen Koexistenzen also, die sich noch im Mikroskope mit wahrnehmbaren (auflösbaren) Teilchen — Mikronen — unterscheiden lassen, gehören zu den Makrodispersionen, was darüber hinausgeht, wird dem engeren Gebiet der kolloiden Löslichkeit zugewiesen.

Von den makroheterogenen Dispersoiden ausgehend hat man nun auch eine weitere praktische Einteilung der Dispersoide gegeben.

Nehme ich ein feingemahlenes Pulver, etwa Kreide, und schüttle dieses mit Wasser, so entsteht eine Suspension, nehme ich Öl und

Wasser, so entsteht nach heftigem Schütteln eine Emulsion. Es ist klar, daß in dem einen Falle ein fester Körper, in dem anderen Falle eine Flüssigkeit den dispergierten Komponenten des Lösungssystemes bildet. Von dieser praktischen Beobachtung ausgehend hat man die kolloiden Systeme, zu deren Bildung man feste Substanzen heranzog, als Suspensoide, diejenigen, zu denen Flüssigkeiten herangezogen wurden, als Emulsoide bezeichnet. Oder aber falls das Ausgangsmaterial nicht bekannt war — als für sich rein darstellbarer Körper — nahm man jenen Aggregatzustand als geltend an, in welchem die dispergierten Komponenten den Lösungszustand verlassen.

Berücksichtigt man nun die bekannten Aggregatzustände, so ergeben sich an Hand derselben Supposition folgende Möglichkeiten der Koexistenzen:

(F = fest, Fl = flüssig, G = gasförmig)
F + F (fest + fest)
Fl + F (flüssig und fest)
G + F (gasförmig + flüssig)
F + Fl (fest und flüssig) = Suspensoide
Fl + Fl (flüssig und flüssig) = Emulsoide
G + Fl (gasförmig und flüssig) = Schäume
F + G (flüssig + Gas) = Rauch
Fl + G (flüssig + Gas) = Nebel.

Zu den Systemen fest + fest gehören die Metallegierungen als wahre Lösungen, zu den Kolloiden das blaue Steinsalz (Natriummetall in Kochsalz), Goldrubinglas (Gold in Glas), für die Systeme Fl + F erwähnt *Ostwald* die verschiedenen Okklusions- und Inklusionserscheinungen des Mineralreiches. Die Systeme Fl + G sind im Meerschaum, Bimsstein, Lava, Lösungen von Gasen in Metallen. Gasförmige Kolloide mit fester disperser Phase sind im Tabakrauch, im Salmiakrauch, kosmischen Staub; Gas und Fl dispergierte Systeme bilden die Nebel mit Wolken.

Diese Einteilung und deren Glieder, die ich anführe, die von *Ostwald* stammt, geht vom makroskopischen Standpunkte aus und bleibt natürlich nur solange zu Recht bestehen, als tatsächlich der Aggregatzustand der dispergierten Phase verfolgt werden kann, also so lange die Schwebeteilchen so große Massenkomplexe bilden, daß das, was wir Aggregatzustand nennen, sich noch in denselben auf irgendwelchem Wege finden läßt. Eine kolloide Lösung, deren Schwebeteilchen über diese Grenze hinausgehen, kann natürlich nicht nach diesem Prinzip eingeteilt werden, da ja in den kleinen und kleinsten Dimensionen die Eigenschaften, die wir gemeinhin Aggregatzustand nennen, ganz anderen Postulaten unterworfen sind.

Unter allen diesen angeführten Systemen, die für die wissenschaftliche Forschung wohl gleiches Interesse zu beanspruchen berechtigt sind, sind für das technische Leben zwei von hervorragender Bedeutung und zwar die Systeme F + Fl — Suspensionen — und die Systeme Fl + Fl — Emulsionen bezw. Suspensoide und Emulsoide — im strenger genommenen Bereiche der kolloiden Grenzen.

Nun gibt es auch eine andere Möglichkeit der systematischen Sonderung von Dispersionen. Bringen wir zwei substantielle Faktoren im Raum derart zusammen, daß sie eine gemeinsame Begrenzungsfläche haben, so tritt der Fall ein, daß sie selbsttätig eine gemeinschaftliche Durchdringung im Raume eingehen. Dieser selbsttätige Vorgang kann nur dadurch zustande kommen, daß in den Systemen eine entsprechende präexistierende Disposition zur Eingehung dieser Reaktion vorhanden ist. Da diese Reaktion eine Bewegung involviert, als deren Ursache wir die Energie betrachten, so können wir diesen gegenseitigen Durchdringungsvorgang — die Operation der Lösung — als „eigenenergisch" bezeichnen. Ein anderes Mal bleiben die im Raume aneinander grenzenden Substanzen sich überlassen unverändert, und es bedarf einer Anwendung mechanischer, elektrischer oder chemischer Einwirkungen, um die gegenseitige Durchdringung der geschichteten Substanzen zu ermöglichen. Es ist also die Zuführung einer vermittelnden äußeren Energie notwendig, um zu einer Koexistenz der separaten Komponenten der Lösung zu gelangen.

Wir können nun diese Systeme entsprechend der Herkunft der Energie als fremdenergische bezeichnen.

Machen wir nun die Einteilung, so finden wir, daß alle wahren Lösungen als eigenenergische Systeme zu betrachten sind, während andererseits die Makrodispersionen ohne Ausnahme fremdenergische Systeme darstellen; unter den Kolloiden finden wir dann solche, die eigenenergisch, und solche, die fremdenergisch sind.

(Eine ähnliche Systematik ist die Einteilung der Kolloide als „lyophile" und „lyophobe" Kolloide oder auch als reversible und irreversible Kolloide. Diese Einteilung, die man in den meisten Lehrbüchern findet, stammt daher, daß man die Empfindlichkeit der kolloiden Lösung durch die Elektrolyteinwirkung messen kann, solche, die sich Elektrolyten gegenüber als empfindlich erwiesen, nannte man lyophobe, solche, die Elektrolyten gegenüber sich als wenig empfindlich erwiesen haben, lyophile Kolloide.

Weiterhin fand man, daß die aus dem Lösungszustand leicht scheidenden Schwebeteilchen meist irreversibel waren, jene, die schwerer schieden, hingegen mit reinen Lösungsmitteln in Verbindung gebracht, wieder selbsttätig in Lösung gingen, also „reversibel" waren. Da sich die Eigenschaften in vielen Fällen mit den Suspensoiden und Emulsoiden verbinden, findet man auch hier und da die Suspensoide als irreversible, die Emulsoide als reversible Kolloide bezeichnet.)

Rückbildung der Lösungskomponenten.

Wenn wir in einer wahren Lösung den Lösungszustand aufheben wollen, so werden wir Aktionen ins Werk setzen müssen, die darauf hinzielen, die vom Lösungsmittel in das Gelöste übergegangene Energie dem Lösungsmittel zurückzuführen. Wir wei-

den demnach Methoden anwenden, um die Raumgemeinschaft zwischen den Phasen der Lösung durch Rekonstruktion des Lösungsmittels zu ermöglichen. Wir erreichen diesen Zweck der Sonderstellung beispielsweise durch Verdunstung oder Verdampfung, und die damit parallel verlaufende Reaktion der gelösten Phase bezeichnen wir als „Kristallisation".

Aus der Lehre des osmotischen Druckes wissen wir, daß ein Stoff im gelösten (wahr gelösten) Zustande denselben Druck ausübt, wie wenn er denselben Raum gasförmig erfüllen würde. Wir wissen auch, daß dieser Satz, der in so enger Beziehung mit dem *Boyle-Mariotte*'schen Gesetz steht, sich sogar auf den Einfluß der Temperaturveränderungen erstreckt.

Ausgehend von dieser Gesetzmäßigkeit der Erfahrung können wir supponieren, daß die in wahrer Lösung befindlichen dispergierten Komponenten sich im Zustande eines Gases befinden, und die Kristallisation nichts anderes bedeutet als die Rückwanderung jener Energiemengen an das Lösungsmittel, welche der Körper im freien Zustande benötigen würde, um vom Aggregatzustande eines Gases in den Aggregatzustand eines festen Körpers zurückzukehren.

Im Abschnitte über die Aggregatzustände finden wir die bildliche Darstellung dessen, wie ein Körper von einem Aggregatzustand in den anderen wandert.

Er wechselt dabei bekanntlich die Konfiguration seines Kristallomes und wenn er vom Gaszustand in den festen Zustand übergeht, gibt er eine Anzahl Energiefelder an seine Umgebung ab.

In der Lösung geschieht dasselbe. Durch die Neuorientierung des Kristalloms wird Energie an das Lösungsmittel abgegeben, und ist der Vorgang quantitativ verlaufen, so erhalten wir das Lösungsmittel mit denselben Eigenschaften zurück, die es besaß, ehe es den Lösungszustand einging.

(Die Betrachtung dieses Anfangs- und Endzustandes ist bekanntlich die Ursache dafür gewesen, die Lösungen als physikalische Gebilde aufzufassen.)

Dieser Vorgang kann nur derart von statten gehen, daß fortschreitend mit der Rekonstruktion des Lösungsmittels der gelöste Anteil aus der Lösung scheidet.

Es können aus einer wahren Lösung niemals alle Kristalle auf einmal ausgeschieden werden, sondern der zeitliche Verlauf der Kristallisation ist an einen von außen angeregten Anfang gebunden, und die Ausfällung jedes kleinsten Kriställchens ist an die ähnliche Reaktion ihres Vorgängers gebunden und kann erst hinterher eintreten, wenn die vorige schon stattgefunden hat.

Die Gegenseitigkeit des energetischen Austausches und die dadurch bedingte Abhängigkeit der zeitlichen Folge der Kristallisation bei wahren Lösungen ist diejenige Ursache, welche orientierend auf den Vorgang der Kristallisation wirkt.

In einer kristallisierenden Lösung sind streng gerichtete Strömungen gegeben, die an vollkommen gleiche Punkte gebunden miteinan-

der streng parallel verlaufen müssen. In diesen so förmlich gebildeten Rinnen muß der Prozeß verlaufen, das ist die Bedingung zur Apposition der Kristallome bis zum makroskopischen Kristall.

Die Kristallisation ist demnach eine zwangsläufige Reaktion und darin jede kommende Phase die direkte Funktion ihres nächsten Vorgängers.

(Diese Betrachtung führt auch zur Erklärung dessen, daß eine Substanz ebenso aus ihrem eigenen Schmelzflusse [Schwefel] kristallisieren kann. Der Schmelzfluß einer Substanz ist ja nichts anderes als ihre Lösung in sich selbst. In diesem Falle bildet die Substanz selbst ihr eigenes Lösungsmittel und selbst ihren dissipierten Anteil. Und wie bei der Verdunstung die erforderliche Energie der eigenen Substanz entnommen wird, ebenso war hier die Kristallisation durch Abgabe von Energie des kristallisierenden Anteiles an das eigene Dissipationsmittel besorgt.)

Anders verhält sich die Sache in der kolloiden Lösung. Da wir diese Art der Löslichkeit dadurch gekennzeichnet haben, daß diese Lösung keine Verkettung zwischen ihren Komponenten besitzt, welche auf eine energetische Transaktion hindeuten würde, so wird prinzipiell die Koexistenz der kolloiden Losung gelöst, wenn auf den dispergierten Komponenten allein eingewirkt werden kann und dieser seiner Energiemittel beraubt wird, mit deren Hilfe der Lösungszustand erreicht worden ist.

Ist die Energie dem Zustande von außen verliehen und wird sie paralysiert, so tritt der in Lösung befindliche Körper aus dem Zustand der Koexistenz heraus in der Weise, daß jedes Schwebeteilchen für sich seine Energie abgibt und je nach seinem spezifischen Gewicht sich dem Lösungsmittel nach oben aufsetzt, wenn es leichter, und nach unten fällt — sich absetzt —, wenn es schwerer ist. Sind es eigenenergische Systeme, also solche, die den zur Lösung erforderlichen Zustand durch Umformung ihrer eigenen Kristallome und Bildung neuer individueller Einheiten erreicht haben, so muß eine Aktion einsetzen, die geeignet ist, diesen Prozeß der Umformung so weit zu ändern, daß eine Scheidung aus der Lösung erfolgt. Die in der Lösung vorhandenen dispersen Teilchen sind voneinander vollständig unabhängig und gleichzeitig unabhängig vom Lösungsmittel, sie fallen auch jedes für sich aus der Lösung, ohne gezwungen zu sein, eine ganz bestimmte Richtung zu verfolgen, in der sie zur Abladung aus der Lösung kommen. Eine solche Ausscheidung hat zur Folge, daß während dieses Ausscheidungsvorganges eine gegenseitige Orientierung der Teilchen zueinander ganz ausgeschlossen erscheint; sie finden sich wahllos zusammen und treffen sich schon als große harte Partikeln, die sich als Pulver nebeneinander legen, oder aber sie treffen flüssig oder plastisch zusammen und bilden dann ein zusammenhängendes Ganzes, eine Gallerte oder Flüssigkeit.

Graham hat den Zustand des in ursprunglicher Lösung befindlichen Kolloids als „Sol“, den des aus der Lösung geschiedenen Kolloids als „Gel“ bezeichnel, um zwischen Lösung und kolloider Dispersion zu unterscheiden.

Der Vorgang der Ausscheidung selbst wird ganz allgemein als Koagulation bezeichnet. (Ähnliche Ausdrücke sind die Agglutination, Aussalzung, Dehydratation, Agglomeration, Gerinnung, Niederschlagung etc.)

Das Produkt selbst heißt dann Gel, Koagulum, kolloider Niederschlag, Gerinnsel, Kern.

Seine Charakteristik ist also, daß es aus voneinander unabhängig aus der Lösung scheidenden Teilchen besteht, die sich wohl zusammenballen können, ohne jedoch Wachstumserscheinungen während ihrer Ausscheidung zu zeigen.

Während also die Kristallisation mit einem streng geregelten Wachsen der ausscheidenden Teilchen verbunden ist, deren Produkt zu wohl definierbaren neuen individuellen Einheiten führen muß, ist die Ausscheidung aus der kolloiden Lösung keine mit geregeltem Wachstum zusammenhängende Operation: Ein Prozeß der wahllosen *Zueinanderlagerung*.

Die Differenzierung der wahren Lösungen von kolloiden Lösungen und Makrodispersionen an Hand dieser Erscheinung ist die generellste. Es gibt hier keine Ausnahme. Eine Lösung, die während ihrer Scheidung keine Wachstumserscheinung der ausgeschiedenen Partikeln zeigt, ist eine kolloidale Lösung oder Makrodispersion, und ebenso ist jede Lösung, die eine Wachstumserscheinung erkennen läßt, bedingungslos eine wahre Lösung ohne jedwede Ausnahme.

Wie wir sehen ist an Hand des Kristallombegriffes alle wirkliche Materie und so unsere ganze Welt in ihrem äußersten Gefüge vektoriell orientiert, d. h. sie trägt in sich die ersten Bedingungen der symmetrischen Anordnung ihrer Schwebeteilchen, gleichgültig ob sie im Zustande eines Gases oder aber im Zustande eines makroskopischen Kristalles gegeben ist. Amorphie ist daher in der Natur prinzipiell ausgeschlossen. (Siehe auch *P. P. v. Weimarn*: „Zur Lehre von den Zuständen der Materie.")

Man nahm lange Zeit hindurch an, daß kolloide Substanzen amorph seien, daher die Scheidung der materiellen Existenzen durch *Graham* in zwei streng gesonderte Gebiete.

1. Die Kristalloide.
2. Die Kolloide.

Diese Einteilung beherrschte lange die Wissenschaft, wie auch die Amorphie als Eigenschaft der Kolloide im allgemeinen zur Geltung gebracht wurde und als spezielles Kennzeichen bestimmter Körper gegolten hat.

Amorphie im allgemeinen ist eine Pseudoerscheinung. Ein Körper kann amorph erscheinen, weil wir nicht in der Lage sind, seine Mikrokristallinität wahrzunehmen, sie ist ein Schein, der uns lediglich die Unzulänglichkeit unserer Beobachtungsmittel beweisen soll oder auch die Unfähigkeit, bestimmte Körper in einen Zustand zu versetzen, der den Ausbau ihres kristallinischen Gefüges durch entsprechende Aggregierung seiner Kristallome gestattet.

Wir wissen aber auch, daß die Zahl der amorphen Substanzen sehr wesentlich abgenommen hat, ebenso wie die Ungewißheit der Zuteilung gewisser Mineralien in bestimmte Kristallsysteme, deren Eigenschaften mangels genügender technischer Hilfsmittel früher falsch oder gar nicht eruiert werden konnten.

Bezeichnen wir die Fähigkeit der wahren Lösung, parallel angeordnete Teilchen gleicher Größenordnung in zwangsläufiger Weise aneinander zu lagern als crescens, und die Eigenschaft kolloider Lösungen, die Teilchen einfach an ihrer Schwebestelle fallen zu lassen ohne gegenseitige Abhängigkeit ihres weiteren Verhaltens als acrescens, so können wir wahre Lösungen als crescente Dispersionen, alle anderen als acrescente Dispersionen bezeichnen.

Nicht die Kristallinität ist also die Ursache des differenten Verhaltens der Dispersionen, also auch nicht der Umstand, ob das Ausscheidungsprodukt uns kristallinisch oder amorph erscheint. Lediglich der Umstand kommt hier in Betracht, daß ein Wachstum der Schwebeteilchen der kolloiden Lösung im Laufe der Ausscheidung zu regelrechten Polyedern mangels dazu vorhandener Ursache, die in der energetischen Unabhängigkeit zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase liegt, unmoglich stattfinden kann.

Ob aber diese dispergierten Teilchen in der Lösung selbst schon kristallinischen Charakter tragen oder, aus der Lösung ausgefallen, nachträgliche Wachstumserscheinungen aufweisen, ist eine von diesem Prozeß der Lösung selbst ganz unabhängig zu beurteilende Angelegenheit.

Die Erkenntnis dieser Tatsachen konnte erst dazu führen, erstens die kolloide Löslichkeit als allgemein möglichen Zustand der Materie zu deklarieren, was durch die Fülle der natürlichen und künstlichen kolloiden Lösungen bewiesen erscheint; zweitens konnte auch die dualistische Teilung der materiellen Existenzen als kristalloide und amorphe Substanz aufgegeben werden, deren Ursachen klar zu legen niemals gelungen ist.

(Über spezielle Kolloidchemie siehe· „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe." Von Dr. *The Svedberg* [Dresden]; „Die Bodenkolloide". Von Dr. *Paul Ehrenberg* [Dresden]; ferner die Lehrbücher über Biochemie.)

Die physikalische Chemie behandelt unter einem besonderen Kapitel die Lehre von den „verdünnten Lösungen". Diese Absonderung eines Gebietsteiles hat den Zweck, die Beobachtungen und die Konsequenzen aus Gebieten abzuleiten, in welchen die mathematisch formulierten Gesetzmäßigkeiten mit den Fehlerquellen unserer Beobachtungen zusammenfallen, und so eine gegenseitige Deckung der mathematischen Postulate mit den Erfahrungen erreicht werden kann. Wir wissen, daß in Ionenlösungen nur bei großer Verdünnung angenommen werden kann, daß hier nur eindeutige, d. i freie Ionen existieren. Konzentriert man eine solche Lösung, so entstehen gebundene Ionen, weiter Molekeln und stets anwachsende Molekelkomplexe, bis schließlich die Löslichkeit ihre Grenze erreicht

hat und diese kettenartig miteinander verbundene Assoziation der als Individuen fungierenden Schwebeteile aufhört.

Diese fortschreitende, von der Konzentration abhängige, immer zu größeren Komplexen sich versteigende Assoziation können wir mit einem im Felde stehenden organisierten Heer vergleichen. Die kleinste Einheit bildet voran der einzelne Plänkler, hinter ihm steht dann eine Reserve, ein Bruchteil einer Kompagnie, dahinter als Reserve ein Bruchteil eines Bataillons, es folgt dann als Reserve ein Regiment, eine Brigade, eine Division, ein Korps und schließlich eine ganze Armee.

Werden Plänkler vorn verloren, so werden sie sofort im selben Maße von den Reserven im successiven Sinne ersetzt. Und es wird von hinten soviel vorgeschoben, als der Verlust vorn ausmacht. Wird das Feld in seiner Ausdehnung länger, so lösen sich dem angemessen mehr Einheiten zu Plänklern auf, und bekommt dieses Heer keinen Nachschub, so werden die Reserven dünner gesät sein und umgekehrt.

Wird das Heer aus dem Felde gezogen, so verlassen die hintersten Formationen zunächst ihre Stellungen und ihnen folgen in gleichmäßig zusammengezogenen Abteilungen hintereinander die in Staffelung zu Reserven aufgelösten Kolonnen. Hat man das Gebiet der Gefahr verlassen, so sammeln sich die rückwärtigen Plänkler und stehen zu einer den anderen Einheiten entsprechenden Einheit zusammen. Das Ganze marschiert als lange hintereinander folgende Schlange, die Marschkolonne auf dem vom Organisator vorgeschriebenen engen Wege. Jeder Vordermann hängt in seiner Raumgewinnung und in der Schnelligkeit seiner Bewegung von seinem Hintermann ab und umgekehrt.

Wird aber irgendwo ein Kampf nach der Guerilla-Methode gekämpft, so ist jeder Plänkler Herr seines eigenen Willens und seiner eigenen Kräfte. Er besitzt die volle Unabhängigkeit seiner Bewegungen und ist in jeder Beziehung auf seine eigenen Kräfte angewiesen. Er behauptet sich oder fällt, je nachdem er seine eigenen Kräfte nach eigenem Dafürhalten entwickeln kann. Er ist zeitlich unabhängig. Das ist im großen und ganzen ein krasses Bild mit großen individuellen Einheiten vorgeführt, wie es im kleinen den wahren — den organisierten — und den kolloiden — den zeitlich voneinander unabhängigen oder selbständigen — Schwebeteilchen der kolloiden Lösungen entspricht.

In der einen Lösung ist die Energie des Lösungsmittels der Faktor, der die Gruppierung verursacht und organisiert; ist dieser Faktor erschöpft, dann ist ein Lösen weiterer Quanten unmöglich. Die Lösung erscheint als gesättigt.

Wenn jedoch die Lösung dadurch entsteht, daß jedes in die Lösung tretende Schwebeteilchen aus einem fremden System diese Fähigkeit erlangt oder aber durch eine eigene Umgruppierung in den Lösungszustand eintreten kann, so kann es prinzipiell keine Lösungsgrenze geben, und es werden so lange Teilchen in Lösung gehen können, solange wir die fremden Kräfte einspielen

lassen können, oder solange wir Material dem Lösungsmittel in direkte Berührung stellen können.

Brown'sche Bewegung.

Lösen wir etwas Harz oder Gummigutt in Alkohol und vermengen diese Lösung mit Wasser, so erhalten wir eine milchige Emulsion. Bringt man einen Tropfen dieser Emulsion unter das Mikroskop, so wird man gewahr, wie in der Flüssigkeit kleine Partikelchen eine im Zick-zack ausgeführte lebhafte Bewegung

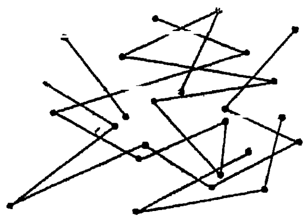


Fig. 26. *Brown*'sche Bewegung.

zeigen; man sieht sie bald gerade vorbeischnellen, bald drehend bewegt, bald in entgegengesetzter Richtung zurückkehrend. Die Bewegung führt nach ihrem Beobachter den Namen *Brown*'sche Bewegung.

Wenn wir in ein Glas Wasser Partikelchen von makroskopischer Größenordnung fallen lassen, so bemerken wir, daß sie im Wasser wohl langsamer fallen als in der Luft, aber schließlich zu Boden gelangen und hier sitzen bleiben. Diese Erscheinung der höheren Größenordnung scheint nun, wie die Beobachtung lehrt, bei Partikeln unter einer bestimmten Größe nicht mehr gültig zu sein, vielmehr vermögen diese schnell bewegten Teilchen unbegrenzt lange ihre Bewegung beizubehalten ohne Rücksicht auf die etwa bestehende spezifische Gewichts-Differenz.

Man suchte die Ursache auf Konvektionsströme der Flüssigkeit, ebenso auch auf den Einfluß von Licht, Wärme, also auf von außen wirkende Energien zurückzuführen. Die Ausschaltung oder Intensitätsänderung dieser Faktoren lehrte jedoch, daß die Bewegung stets, sonst gleiche Versuchsbedingungen (Temperatur der Lösung) vorausgesetzt, unbeeinflußt durch äußere Einwirkungen bestehen bleibt.

Es muß also angenommen werden, daß es sich hier um eine den kleinen Dimensionen eigene Bewegung handelt, die ohne Rücksicht auf andere Faktoren jedesmal auftritt, sobald die Partikelchen in eine bestimmte kleine Dimension eintreten.

Löst man Gelatine in Wasser und bringt diese Lösung unter das Mikroskop, so merkt man keine *Brown*'sche Bewegung. Bringt

man aber die Lösung unter ein Ultramikroskop, so schwimmen darin die leuchtenden Partikelchen herum und zeigen in ihrem Verhalten ähnliche Eigenschaften wie die oben beschriebene Harzemulsion.

Man nimmt nun an, daß diese spontane Innenbewegung der dispergierten Teilchen in enger Verwandtschaft mit der ewigen Eigenbewegung steht, die zur Grundlage der Atomtheorie dient. Hier wird auch angenommen, daß die Atome in einer sehr heftigen ewigen Bewegung begriffen sind, deren Summe sich im Gaszustande durch den Druck der Gase äußert und worauf unsere Gasgrundgesetze aufgebaut sind.

Der französische Forscher *Jean Perrin* („Die *Brown*'sche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle" Deutsch von Dr *Julius Donau*, Dresden) weist rechnerisch nach, daß die *Brown*'sche Bewegung mit der molekularen Bewegung — mutatis mutandis — gleich sei.

Nachgewiesen erscheint es, daß die Heftigkeit der Bewegung mit Abnahme der Größe der Schwebeteilchen zunimmt.

Da sehr viele Kolloide unter dem Ultramikroskop diese Bewegung zeigen, dient sie als Erkennungszeichen kolloider Lösungen.

Elektrische Beobachtungen.

Kolloide Dispersionen zeigen ebenso wie Makrodispersionen elektrische Ladungen an.

Wenn wir eine kolloide Losung mit den Leitungsdrähten einer elektrischen Energiequelle in Verbindung setzen, so verschieben sich die Schwebeteilchen entweder gegen die Anode oder gegen die Kathode. Die Erscheinung der einseitigen Wanderung kolloider (suspensoider) Schwebeteilchen im elektrischen Felde wird als K a t a p h o r e s e bezeichnet. Je nachdem also, ob diese Partikeln eine positive oder negative Ladung haben, wird die Wanderung gegen die Kathode oder Anode angetreten.

So sind beispielsweise

Aluminiumhydroxyd	Metallsole
Chromhydroxyd	Kieselsäure
Eisenhydroxyd	Arsentrisulfid
Methylenblau	Silberjodid
	Antimontrisulfid
p o s i t i v	n e g a t i v

geladen.

Die Art der elektrischen Ladung läßt sich aber nicht nur dadurch feststellen, daß man einen elektrischen Strom durch das Kolloid schickt, sondern oft einfacher dadurch, daß man die kolloide Lösung auf Filtrierpapierstreifen hochsteigen läßt.

Positiv geladene Kolloide steigen fast gleichmäßig mit dem Dispersionsmittel in die Höhe, während negativ geladene am Rande

in der Nähe der Oberfläche der Lösung festgehalten werden und nur das reine Dispersionsmittel weiter hochzusteigen vermag.

Es treten hierbei nun zwei bemerkenswerte Momente auf.

Wenn man Graphit in Wasser dispergiert und die so erhaltene Dispersion bezüglich ihres Verhaltens prüft, so findet man, daß der Graphit mit dem Wasser hochsteigt.

Dispergiert man Graphit in Öl und „kapillarisiert", wie dieser Vorgang genannt wird, so steigt die Öllösung hoch, der Graphit bleibt am Rande nächst der Oberfläche der Lösung sitzen.

A. Lottermoser hat nun ein noch interessanteres Experiment ausgeführt.

Stellt man eine kolloide Jodsilberlösung durch Vermischen zweier verdünnter Lösungen von Silbernitrat und Kaliumjodid dar, so kann man ganz nach Belieben, einmal ein positives, das andere Mal ein negatives Kolloid bekommen.

Gießt man die Kaliumjodidlösung in die Silbernitratlösung, sodaß zunächst das Silbernitrat im Überschuß erscheint, so resultiert ein positives Kolloid. Gießt man hingegen das Silbernitrat in das Kaliumjodid, sodaß das Jodid im Überschuß bleibt, so erhält man ein negatives Kolloid.

Man kann auch durch entsprechende Anordnung von Elektrolyten eine bestehende Ladung zum Verschwinden bringen oder in die entgegengesetzte umladen.

Abgeschlossene Resultate über das elektrische Verhalten der Kolloide liegen nicht vor. Man kann nur folgern, daß die Möglichkeit der Umladung eines Kolloids darauf hinweist, daß die Art der Ladung keine Funktion der Schwebeteilchen ist, sondern von Begleitern der Kolloide herrühren könne, die sich aus der Sphäre der kolloiden Lösung selten ganz entfernen lassen.

Kolloide adsorbieren an ihrer Oberfläche Elektrolyte, deren Ladungsion dann der Dispersion mitgeteilt wird; auch kann es sein, daß ein Ion fester gehalten wird als das andere. Je nach dem Adsorptionsvermögen eines entsprechenden Überschusses an positiven oder negativen Ionen erscheint das Kolloid positiv oder negativ geladen.

Wesentlich ist es zu konstatieren, daß die dispersen Teilchen keine bipolaren Eigenschaften aufweisen wie die Ionen der Elektrolyte, und die *Faraday*'schen Gesetze auf Kolloide keine Anwendung finden können. Ihre auch sonst einseitige Wanderung scheint eine erborgte Eigenschaft zu sein, die auch bekanntlich bei vielen Kolloiden mangels jedweder Neigung im elektrischen Felde ausbleiben kann.

Farbenerscheinungen.

Eine sehr allgemeine und ins Auge springende Eigenschaft der kolloiden Lösungen ist das Auftreten eigentümlicher Farbenerscheinungen. Die Makrodispersionen erscheinen zum großen Teile ganz undurchsichtig, auffallend getrübt, milchig und oft opaleszierend.

Die Ursache dieser optischen Erscheinung liegt in dem Unterschiede der Brechungsdifferenzen zwischen dem Dispersionsmittel und der dispergierten Phase.

Da kolloide Teilchen kleiner sind als die halbe Wellenlänge und wir anläßlich der Absonderung des Gebietes der kolloiden und Makrosuspensionen gesagt haben, daß die praktische Grenze zwischen kolloiden und Makrolösungen unterhalb dieser Größe der in Suspension befindlichen Partikeln zu liegen kommt, so werden hier Erscheinungen auftreten können, die mit der Größe dieser kleinen Einheiten in Zusammenhang stehen müssen.

In einem Falle, in welchem diese Dimensionen erreicht werden, hört die Luftbrechung praktisch auf, und an ihre Stelle tritt die Beugung der Lichtstrahlen. Es entsteht eine Streuung des Lichtes und eine diffuse Beugung nach allen Seiten hin. Ist verschiedenfarbiges Licht gegeben, so wird jede Farbenart des Lichtes eine im kausalen Zusammenhang mit ihrer Wellenlänge stehende Änderung erfahren müssen. Diese Abweichung vom normalen Wege wird in der Weise von statten gehen, daß die Lichtstrahlen mit kürzerer Wellenlänge in höherem Grade von ihrem normalen Wege abgelenkt werden, diejenigen von längerer Wellenlänge hingegen eine kürzere Ablenkung erfahren werden.

Die blauen, violetten, ultravioletten Strahlen unterliegen am meisten dieser Streuung, die gelben und roten werden kaum berührt.

Es entstehen dadurch jene prachtvollen Erscheinungen der Beugungsopaleszenz, wie sie bei Kolloiden, die selbst ungefärbt sind, am reinsten zum Ausdruck gelangen.

Stellt man solche Kolloide gegen einen dunklen Hintergrund, so erscheinen sie in blauen und violetten Tönen, bei Durchsicht gelb mit einem eigentümlichen Seidenglanz vertieft.

Die Benennung dieser Erscheinung kommt von einem Träger derselben — dem Opal — her, der sie in auffallend schöner Form oft enthält und so als Edelstein geschätzt wird. Aber jede kolloide Lösung von Harzen und ganz hervorragend kolloide Lösungen der Seifen zeigen diese Erscheinungen in prachtvollen Tönungen vertieft (Perlmutterglanz-Fluß der technischen Seifen).

Die Verfärbung der Kolloide nimmt mit zunehmendem Dispersitätsgrad bedeutend zu, und ist das Kolloid an sich ein Farbstoff, so ist seine färbende Fähigkeit im kolloiden Gebiete (Deckkraft) am höchsten ausgebildet.

Ein und derselbe Körper vermag aber auch je nach der Größe seiner dispergierten Teilchen seine Farbe zu wechseln. So kommt Gold als rotes, blaues, grünes Kolloid vor mit allen Schattierungen dieser Farben; ebenso kann man Silber und Platin in sehr schönen Farben erhalten.

Die Reihenfolge der auftretenden Farben geht von höchstdispersen Dimensionen gegen die grobdispersen untersucht von Gelb-Orange-Rot-Violett-Blau-Grün. *Wo. Ostwald* vergleicht

diese Erscheinung mit der bei organischen Farbstoffen beobachteten, die in einer homologen Reihe mit der Art der Substitution ihre Farbe wechseln können.

The Svedberg ist es gelungen nachzuweisen, daß die Änderungen der Farbtöne vom grobdispersen bis zum molekular-dispersen Zustande eines Kolloides eine kontinuierliche Reihe bilden. So fand man, daß das höchstdisperse Gold eine rubinrote Färbung hat (*Cassius*'scher Goldpurpur), Goldion ist gelbbraun oder orange. Auf der anderen Seite sind feine Goldblättchen ausgesprochen grün und dazwischen fallen die verschiedenen anderen Farben der spektroskopischen Beobachtung.

(Eine ähnliche Kontinuität, die aber viel seltener auftritt, ist die optische Drehung, die, an Tannin beobachtet, auch kontinuierlich mit der Teilchengröße Änderungen erfährt und zwar in dem Sinne, daß die gröbste Dispersion die größte Drehung, die kleinste Dispersion hingegen die kleinste Drehung zeigt. [*E. Navarsart*, Koll.-Zeitschrift 12, 97, 1913.])

Filtration.

Die Bestimmung der Teilchengröße eines Kolloides kann, wie wir gesehen haben, durch optische Hilfsmittel erfolgen, wodurch man die drei Größen Makro-Teilchen, Mikronen und Amikronen bestimmen kann. Handelt es sich jedoch darum, innerhalb des Gebietes der kolloiden Regionen an Hand der praktischen Einteilung *Ostwald's* ein Kolloid zu bestimmen oder in Lösungen verschiedener Größen zu teilen, so bedient man sich einer Methode dazu, die unter dem Namen Ultrafiltration bekannt ist.

Wie bekannt, werden makroheterogene Dispersionen (die Niederschläge der analytischen Chemie etc.) von ihrer Flüssigkeit dadurch getrennt, daß man sie auf Papierfilter bringt. Der Niederschlag bleibt auf dem Filter zurück, die Flüssigkeit läuft durch.

Dieselbe Filtration kann nun für das Gebiet der kolloiden Suspensionen Verwendung finden, wenn man Filter von Porengrößen verwendet, die der Große der suspendierten Teilchen angepaßt sind.

Um die Porenweite verschiedener Filtrierbehelfe zu zeigen, sei folgende Tabelle nach *Bechhold* angeführt:

Art des Filters	Porenweite
Gewöhnliches Filtrierpapier	3,3 μ
Filtrierpapier Nr. 556 (Schleicher & Schüll)	1,7 μ
Filtrierpapier Nr. 602 (Schleicher & Schüll)	0,89—1,5 μ
Chamberlandkerze	0,23—0,41 μ
Reichelkerze	0,16—0,175 μ

Man kann sich Filter mit variierender Porengröße in der Weise darstellen, daß man gewöhnliche Papierfilter mit verschieden konzentrierten Gallerten tränkt, wodurch man nach Verdampfen des Dispersionsmittels eine entsprechende Membrane erhält, deren Porengröße der Konzentration der Gallerte proportional ist.

(Wir haben derartig zu erreichende Filter schon besprochen, als wir die Membranen der Dialyse erwähnten; auch hier handelt es sich ja darum, Teile einer Lösung zurückhalten zu können.)

Man kann dann mit derartig dargestellten Filtern genau solche Filtrationen bewerkstelligen, wie es bei Anwendung von gewöhnlichen Filtern in der analytischen Chemie für gewöhnliche Niederschläge geschieht.

Wo. Ostwald gibt (Koll.-Zeitschr. 22, 72, 143, [1918]) die Anleitung zur Darstellung solcher Ultrafilter wie folgt:

Zur Herstellung von spontan, d. h. schon mit dem eigenen hydrostatischen Druck laufenden Filtern soll folgendes Rezept befolgt werden: Ein gewöhnliches glattes Papierfilter wird in einen sauberen Trichter dicht angelegt, mit Wasser ausgiebig angefeuchtet, und das tropfbar vorhandene Wasser durch Ausschwenken entfernt.

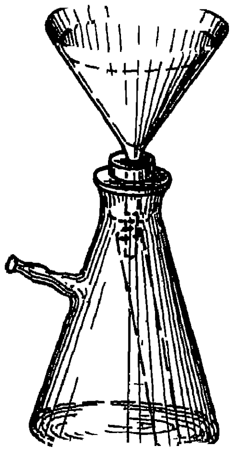


Fig. 27. Gewöhnliches Ultrafilter mit Saugflasche. *(Ostwald).*

Von einer gewöhnlichen pharmazeutischen Kollodiumlösung (4%) werden 20—30 cm³ in das nasse Filter gegossen; durch wiederholtes Drehen wird eine erste Kollodiumsschicht (die Schwammschicht) hergestellt. Das überflüssige Kollodium wird sorgfältig ausgegossen; in der Spitze des Filters darf kein Tropfen zurückbleiben.

Man läßt 5—10 Minuten an der Luft trocknen, wobei man das steif gewordene Filter vorübergehend aus dem Trichter heraus-

nimmt. Mit der gleichen Kollodiumlösung wird sodann ein zweites Mal das Filter ausgeschwenkt (zweite Schicht); wiederum ist sorgfältiges Auslaufen des überschüssigen Kollodiums zu beachten. Nach 5—10 Minuten langem Trocknen an der Luft wird das Filter in destilliertem Wasser untergetaucht. Nach ca. einer halben Stunde ist es gebrauchsfertig.)

Man kann je nach dem Zwecke solche Ultrafilter aus Gummilösung, Gelatine, Viskose, Kollodium oder sonst welchen geeigneten Gallerten erzeugen.

Um schneller filtrieren zu können, verwendet man zur Ultrafiltration Vakuumfilter, die man an die vorhandenen Vakuumleitungen anschließt, um die Wirkung des Luftdruckes entsprechend auszunützen, wie es übrigens besonders in synthetischen Laboratorien allgemein geschieht.

(Eine andere Methode, um kleine Teilchen nach ihrer Dimensionierung separieren zu können, ist ihre fraktionierte Zentrifugierung. Das Verfahren rührt von *Jean Perrin* her. Bedingung dieser Möglichkeit ist jedoch, daß die Teilchen annähernd dicht sind. Zu diesem Zwecke verfährt man in der Weise, daß man die zu fraktionierende kolloide Lösung in eine Eprouvette füllt und in eine Zentrifuge einstellt, die man entsprechend lange Zeit und mit entsprechender Geschwindigkeit laufen läßt. Durch Wiederholung des Zentrifugierens nach Absonderung der am Boden abgeschiedenen Teilchen gelangt man schließlich, wie bei der fraktionierten Destillation, zu Lösungen verschiedenen Dispersitätsgrades.)

Viskosität.

Von einer wahren Lösung nahmen wir an, daß hier die in der Lösung befindlichen Komponenten eine kettenartig zusammengefügte Phase bilden. Ihre Abhängigkeit geht durchweg vom e r s t e n Glied der Kette bis zum letzten, und ein Abweichen davon ist kaum denkbar. Diese Abhängigkeit ist wieder eine Funktion des Lösungszustandes, der dadurch bedingt ist, daß die Lösung auf Kosten der Energie des Lösungsmittels zustande gekommen ist. Diese gegenseitige Abhängigkeit bedingt, daß in der Lösung vor sich gehende Änderungen stets in einer Richtung abnehmend, in der anderen Richtung zunehmend gegeben sind.

Prüfen wir die innere Reibung einer solchen Lösung, so werden wir finden, daß sie mit der Temperatur oder Konzentration oder durch Beeinflussung eines zweiten Elektrolyten entweder kleiner oder größer wird, und diese Größe wird gleich im Zusammenhange mit den vor sich gehenden energetischen Veränderungen des Lösungsmittels sein.

Lösen wir etwas Salz in Wasser, so finden wir, daß bei gleicher Temperatur die Viskosität der Lösung mit der Konzentration schrittweise wächst und ihren höchsten Grad erlangt, wenn das Konzentrationsmaximum erreicht ist. Erwärmen wir diese Lösung,

so wird ihre Viskosität mit Zunahme der Temperatur ständig abnehmen. Ist der Siedepunkt erreicht, so ist bei gleichbleibender Konzentration auch das Minimum der Viskosität in dieser Richtung gegeben.

Bei den Kolloiden kommt die Viskosität hauptsächlich für die Emulsoide in Betracht. Die Suspensoide sind meist so verdünnte Lösungen, daß ihr diesbezügliches Verhalten nur in seltenen Fällen Beachtung verdient. Hingegen spielt die Viskosität bei emulsoiden Kolloiden eine bedeutende Rolle.

Es zeigt sich nun bei Emulsoiden, daß sie sich von den wahren Kolloiden sehr bedeutend unterscheiden.

Während wir keine einzige wahre Lösung kennen, die noch so hoch konzentriert den tropfbar flüssigen Zustand verlassen könnte und einen formfesten Zustand annehmen würde, so finden wir, daß bei emulsoiden Kolloiden schon eine Lösung im Verhältnis von 1:1000 in Gegenwart von Elektrolyten die Eigenschaft einer steifen Gallerte bekommen kann.

Eine Gelatinelösung von 2 % läuft durch alle Umwandlungsstellen zwischen einem tropfbar flüssigen und einem formfesten Körper, dessen Viskosität mit den üblichen Methoden nicht mehr nachgewiesen werden kann.

So schnell wie diese Änderung der Viskosität durch verhältnismäßig geringe Konzentrationen möglich ist, ebenso wechselt die Viskosität mit dem Wechsel der Temperatur. Hier aber auch mit einer oft ganz unerwarteten Geschwindigkeit innerhalb kleiner Temperaturintervalle.

Aber nicht nur Temperatur und Konzentration wirken auf die Viskosität ein, sondern auch fremde Beimengungen.

Fügt man z. B. einem siedenden Seifensol Öle oder Fette zu, so vermag selbst bei der Siedehitze die ganze flüssig siedende und bewegte Flüssigkeit im Verlaufe von einigen Sekunden zu einer beliebig starren Masse zu gerinnen, die bewegungslos im Siedegefäß bleibt.

Wie hier durch einen fremden Faktor die Viskosität bis zum Erstarren gehoben werden konnte, so geschieht dies ganz allgemein bei Zugabe gewisser Elektrolyte. So erhöhen Zitrate, Phosphate, Sulfate im allgemeinen die Viskosität, während andererseits Jodide, Bromide, Cyanide, Chloride die Viskosität herabzusetzen befähigt sind.

Fügt man zu einer Gelatinelösung etwas Kaliumjodid, so wird die Lösung flüssig bleiben, während eine andere gleich konzentrierte ohne Kaliumjodid eine feste Gallerte bildet (Konzentration 2 % Gelatine).

Aber was noch merkwürdiger ist: Es vermögen manche Elektrolyte die Viskosität je nach der angewandten Menge sowohl zu verringern, wie auch zu erhöhen. (Siehe *Leimdörfer*. „Beiträge zur Technologie der Seife", Dresden).

Um die Viskosität einer kolloiden Lösung zu ändern, wird es meist nicht nötig, Eingriffe von außen anzuwenden. Die Vis-

kosität ist einer Änderung fähig, wenn das Kolloid kürzere oder längere Zeit sich selbst überlassen wird. Dabei werden manche Kolloide viskoser, andere wieder büßen an ihrem Grade der Viskosität ein.

Erstarren kolloider Lösungen.

Durch alle diese angeführten Bedingungen vermag also ein flüssiges Gebilde in den formfesten Zustand überzugehen. Beobachten wir den zeitlichen Verlauf dieser Erscheinung, so kann festgestellt werden, daß das Erstarren oder Flüssigwerden nicht an einen Punkt gebunden ist, also keine sprunghaft auftretende Eigentümlichkeit darstellt, deren Verlauf an einen fixierten Punkt der Umgebung bezogen ist und als Charakteristikum des Verhaltens einer Substanz unter dieser fixierten äußeren Bedingung verläuft, wie etwa das Schmelzen und Sieden von kristallisierten Substanzen unter sonst gleichen Bedingungen an diese Kriterien gebunden ist. Vielmehr erfolgt der Übergang ganz allmählich stufenweise hintereinander und kann in seiner Zu- und Abnahme sichtlich verfolgt werden.

Diese Eigenschaft der kolloiden und emulsoiden Lösungen, ihre Formart von tropfbar flüssig in einen formfesten Körper zu verwandeln, bezeichnen wir mit dem Ausdrucke „G e l a t i n i e r e n".

Charakteristisch für diese Reaktion ist, daß sie nicht plötzlich eintritt, sondern der eine Zustand in den anderen allmählich übergeht, ohne daß man ganz scharfe Grenzen des Beginnens oder Aufhörens angeben könnte.

Ein solches System gelangt auch nicht zum Ruhepunkt. Diese Reaktionen spielen sich fortdauernd ab. Ihre Geschwindigkeit kann groß sein, und dann wird die Änderung augenscheinlich; sie kann klein sein, sodaß sie sich unserer Beobachtung entzieht.

Aber schon *Graham* bemerkte, daß in solchen Systemen kein Moment der Ruhe herrschen kann, und dieser fortwährende Wechsel der Eigenschaften führte auch dazu, die Kristalloide als „statische", die Kolloide als „dynamische" Gebilde aufzufassen.

Der erwähnte Zustand des Gelatinierens erfolgt, wenn wir von einem flüssigen Zustand ausgehen und einem formfesten zustreben. Wenn wir nun umgekehrt ein festes Emulsoid mit seinem Lösungsmittel in Verbindung bringen, so nehmen wir wahr, daß dieser feste Körper — je nach seinem autolytischen Verhalten — im entsprechenden Lösungsmittel (Leim, Seife in Wasser, Kautschuk in Benzin, Cumol) sein Volumen beträchtlich vergrößert.

Im Vergleiche mit der Lösung von Kristalloiden sehen wir also hier einen richtungsverschiedenen Vorgang. Ein festes Kristalloid, mit seinem Lösungsmittel in Verbindung gebracht, verschwindet spurlos darin; ein Kolloid, mit seinem Lösungsmittel in Verbindung gebracht, nimmt umgekehrt einen Teil des Lösungs-

mittels in sich auf, und so verschwindet ein Teil des Lösungsmittel im festen Körper, der inzwischen sein Volumen beträchtlich vergrößert und in den Zustand einer elastischen Gallerte übergeführt wird.

Mit den wahren Lösungen sind diese Vorgänge insoferne vergleichbar, daß auch hier eine auswählende Löslichkeit besteht. Nicht jedes Emulsoid geht mit allen Lösungsmitteln eine Quellung ein, vielmehr nur mit bestimmten.

Um die Reaktion mit einer sichtlichen Geschwindigkeit verlaufen zu sehen, bedarf es einer minimalen Temperatur, unterhalb welcher kein nennenswerter Fortschritt der Quellungsreaktion stattfindet.

Wird die Temperatur erhöht, so gelangt man an einen Punkt, an welchem das Kolloid in seiner ganzen Masse erweicht, schnell anschwillt, sich bewegende Fäden — Fühlern gleich — in das Dispersionsmittel aussendet, die sich rapid vermehren, und das Ganze zerfließt schließlich in eine einheitliche Lösung.

Verwendet man an Stelle des reinen Lösungsmittels ein solches, welches Elektrolyte enthält, so kann man konstatieren, daß je nach der Art der Elektrolyte unter sonst gleich bleibenden Bedingungen gewisse davon der Quellung förderlich, andere der Quellung hinderlich sind.

Und hier finden wir wieder die schon einmal erwähnte Reihe, indem Cyanide, Jodide, Bromide quellungsfördernd, Sulfate, Zitrate, Phosphate quellungshemmend wirken.

Alle diejenigen Salze, die auf ein Kolloid in der Weise einzuwirken vermögen, daß sie dessen Dispersitätsgrad herabsetzen, werden, da der durch ihre Wirkung bedingte Endzustand schließlich zu einer Scheidung, Koagulation der Lösung, führt, als K o a g u l a t o r e n angesprochen.

Während der Quellung wird, wie die allgemeine Beobachtung lehrt, Wärme frei.

Wie große Energieauswirkungen hierbei stattfinden können, geht daraus hervor, daß die Alten an Stelle von Sprengstoffen trockenes Holz in Felsspalten einkeilten. Indem man durch Nässen des Holzes dessen Quellung hervorrief, brachte man den Felsen zum Bersten und gewann so Steinmaterial.

Gleichgültig ob man durch Quellung oder aber durch Koagulation (Entquellung) zu einer Gallerte gelangt, bilden diese Gallerten formfeste Körper, die geschüttelt längere Zeit in zitternder Bewegung bleiben.

Sie haben einen muscheligen Bruch, sind formelastisch, bis zu einer bestimmten Grenze biegsam und in Stücke teilbar, verhalten sich also ähnlich wie feste Körper.

Bringt man einen größeren Klumpen 2 %iger Gelatine-Gallerte in ein annähernd gleichgeformtes, jedoch größeres Gefäß, so senkt

sich das Ganze und füllt diese größere Gefäßform aus; diese Erscheinung erinnert an das Fließen von Flüssigkeiten.

Die Gallerten stehen also in der Mitte zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten.

Führen wir nun einer solchen Gallerte oder einer aus ihr hervorgegangenen kolloidalen Lösung Koagulatoren solange zu, bis diese eine bestimmte Konzentration erreichen, so scheidet sich die Lösung, und es entstehen zwei untereinander geschichtete Systeme. Dasjenige System, welches an disperser Phase besonders angereichert ist, nennen wir das Coagulum (Sediment, Gerinnsel, Kern), jenes, welches hauptsächlich das Dispersionsmittel enthält, heißt dann Serum, Unterlauge.

Wir wissen nun, daß die Sedimentierung, Koagulation, Agglutination oder wie sonst die vollzogene Tatsache der Schichtung der Lösung heißen mag, durch verschiedene Ursachen entstehen kann. Es genügt auch hier schon die Zeit für sich, um kolloide Systeme zur Trennung zu bringen; man kann die Schichtung durch Zentrifugieren, durch andere Kolloide oder durch Elektrolyte bewirken.

Bei den Elektrolyten nimmt man an, daß die Vorgänge durch die Neutralisation der Ladung des Kolloides bewirkt werden, ebenso wird die elektrische Koagulationstheorie auch für den Fall angenommen, daß zwei konträr geladene Kolloide aufeinander koagulierend einwirken.

So konnte *Hoffmeister* feststellen, daß negativ geladene Sole durch das positive Ion zur Ausscheidung kommen, positiv geladene hingegen durch OH-Ionen koaguliert werden. Gleichzeitig mit dieser Beobachtung wurde auch deren quantitative Seite beleuchtet und gefunden, daß die Koagulationskraft mit der Wertigkeit des Koagulators steigt.*)

Die Empfindlichkeit der Suspensionen Koagulatoren gegenüber wurde schon an anderer Stelle hervorgehoben. Schon ganz unbedeutende Mengen eines koagulierenden Elektrolyten vermögen sehr energische Koagulationswirkungen auszuüben.

Bei den emulsoiden Kolloiden schwächt sich die Wirkungsintensität der Koagulatoren stark ab, und man kennt Systeme, wie die Seifen, wo die anzuwendende Koagulatorenmenge selbst die höchste Konzentration des Elektrolyten in Wasser erreichen kann, ohne daß eine Schichtung der Systeme erfolgen würde.

So kann das Sol der Rizinusölseife selbst durch konzentrierte Lösungen von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 nicht zur Koagulation gebracht werden. (Siehe *Leimdörfer:* „Beiträge zur Technologie der Seife. Aussalzungskonzentrationen.“)

Man hält auch die Koagulation von Emulsoiden durch Elektrolyte nicht für einen elektrischen Vorgang allein, indem man der

*) Die *Hoffmeister*'sche Reihe lautet: Chlorat, Nitrat, Chlorid, Acetat, Sulfat, Tartarat — Magnesium, Ammonium, Na, K, Li in saurer und umgekehrt in alkalischer Lösung des Kolloids.

Elektrizität hierbei nur eine Rolle zweiten Ranges zuerkennt, vielmehr glaubt man, daß es sich hier nicht um Ionen, sondern um Molekularfällungen handelt, die sowohl von der Art des Anions wie auch von der Art des Kations additiv oder aber antagonistisch beeinflußt werden können.

Das Wesentliche der Koagulation besteht darin, daß man aus einer verdünnten Lösung durch die Koagulation stets zwei Lösungen erhält, von denen die eine stets konzentriert an disperser Phase erscheint, die andere das Lösungsmittel in großem Überschusse enthält. Ebenso ist die Verteilung der sonst anwesenden Bestandteile stets auf beide Lösungen in quantitativ voneinander divergierender Konzentration gegeben.

Erfolgt die Koagulation allmählich selbsttätig, indem sich aus einer Gallerte eine kolloide Lösung ausscheidet, die wohl alle Bestandteile derselben, aber quantitativ sehr divergierend enthält, deren Ausscheiden mit Alterserscheinungen, Einwirkung von Atmosphärilien etc. eine innere Umlagerung der Struktur zur Ursache hat, so nennt man diese Erscheinung „Synäresis".

(Synäresis ist sehr schön bei Kaliseifen zu beobachten. Diese sondern, wenn sie freie Salze in größeren Mengen enthalten, eine gewöhnlich etwas trübe Lösung ab.)

Eine besonders erwähnenswerte Erscheinung ist die Fähigkeit der Emulsoide, in Gemeinschaft mit ihnen vorhandene Suspensoide vor der Ausfällung zu schützen, eine Wirkung, die auch als „Schutzwirkung" bezeichnet wird.

Man erklärt die Erscheinung dadurch, daß das flüssige Emulsoid das feste Suspensoid umhüllt und so davor schützt, durch diejenigen Elektrolytkonzentrationen gefällt zu werden, die dem Suspensoid, für sich gelöst, entsprechen würden.

Aber auch bei Emulsoiden kann man eine gegenseitige Wirkung konstatieren, die einer Schutzwirkung nahekommt. So werden elektrolytempfindliche Seifen durch widerstandsfähige geschützt, indem die Aussalzung nicht beim Schwellenwerte des empfindlichen Teiles beginnt, sondern ungefähr in der Mitte der Elektrolytkonzentrationen beider liegt. (*Merklen-Goldschmidt* „Die Kernseifen"; *Leimdörfer* l. c.

Wie es Koagulatoren gibt, ebenso gibt es auch Ionen, die auf Coagula „peptisierend", d. i. dispergierend wirken. Man nennt diese Ionen „solbildende Ionen".

Wird ein Gel dadurch, daß es von der Lösung des Koagulators (seinem eigenen Serum) befreit wird, mit seinem Dispersionsmittel versehen wieder selbsttätig in Lösung gebracht, so spricht man von einem reversiblen Kolloid; ist dies nicht der Fall, so heißt das Kolloid irreversibel.

Die Änderung der Oberflächen.

(Das Quellen und Entquellen.)

Die Erscheinungen, die wir unter den Namen Quellen, Entquellen, Gelatinieren, Viskositätswechsel, Koagulation, Synäresis in kurzer

Beschreibung kennen lernten, sind nichts anderes als Begleiterscheinungen derjenigen Zustandsänderungen, in Massen beobachtet, die sich durch die Änderung des Dispersitätsgrades der dispergierten Phase ergeben, und werden übersichtlich, wenn wir sie vom gemeinsamen Standpunkte dieser verursachenden Verschiebungen zu erklären suchen.

Läßt man einen Würfel von der Kantenlänge 1 cm durch Zertrümmern, Zermahlen, Zerreiben oder auf sonst welchem mechanischem Wege zu kleineren zerfallen, so gelangt man, wenn man die Zerteilung bis zu 0,001 $\mu\mu$ fortsetzt, nach *Wo. Ostwald* zu folgenden Werten seiner stetig anwachsenden Oberfläche:

Seitenlänge	Anzahl der Würfel	Gesamte Oberfläche
1 cm	1	6 cm^2
1 mm	10^2	60 „
0,1 mm	10^6	600 „
0,01 mm	10^9	6000 „
1 μ	10^{12}	6 m^2
0,1 μ	10^{15}	60 „
1 $\mu\mu$	10^{18}	600 „
0,1 $\mu\mu$	10^{21}	6000 „
0,01 $\mu\mu$	10^{24}	60000 „
0,001 $\mu\mu$	10^{27}	600000 „

Man gelangt schließlich, wie aus dieser Tafel hervorgeht, zu einem sehr feinen Staub, dessen Oberfläche 6 Quadratkilometer zu betragen vermag.

Um diese ganz ungeheuren Werte der Oberfläche erzeugen zu können, muß Arbeit angewandt werden, oder es müssen Hindernisse beseitigt werden, die den freiwilligen Zerfall des Würfels in diese kleine Einheiten hemmen. Wir nennen diese Kräfte, welche einem festen Körper seine zusammenhaltende Form und sein ständiges Volumen geben, Kohäsionskräfte und nehmen an, daß wir zur Überwindung dieser Kräfte die Wirkungen ausüben müssen, die erforderlich sind, den Zerfall herbeizuführen.

Wir können nun diese Kohäsion überwinden, wenn wir dem Körper Wärme zuführen; der Körper wird sich durch die Erwärmung ausdehnen, zunächst seine eigene Gestalt verlieren und schließlich, wenn wir weiter genügend Wärme zuführen können, wird er in den Gaszustand übergehen.

Wir haben die Ursachen dieser Erscheinungen darauf zurückgeführt, daß wir annahmen, daß Form und Volumen eines Körpers Abhängigkeiten sind, die sich von der Konfiguration der räumlichen Einheiten eines Körpers in der Weise ableiten lassen, daß sich das Verhältnis der Diskontinuitäten der Schwebeteilchen zu den Kontinuitäten der Raumerfüllung in ein bestimmtes Verhältnis zum Raum stellen kann, welches durch die Symmetrie der Raumerfüllung sich nach außen kenntlich macht und zu Gleichgewichten führen kann, die zeitlich dauernde Zustände schaffen und so als Kriterium der Körper aufzutreten vermögen. Wir benutzen diese Eigenschaft zur Kennzeichnung der Körper, die durch diese Abhängigkeiten

ihre besondere Form (Kristallsysteme), ihr besonderes Volumen mit bestimmtem Inhalt (spez. Gewicht) usw. erhalten.

Würden wir so weitergehen bis an die Grenze jener Gebilde, die wir uns noch als materielle Existenzen vorzustellen vermögen, so gelangen wir an die Grenze der idealen Gase, in denen die symmetrisch ungleichmäßige Verteilung und damit jede gegenseitige Abhängigkeit der Schwebeteilchen aufhört und jedes für sich eine unabhängige, ganz dem Zufall überlassene Existenz fuhrt, wie sie als turbulente, von ihren Nachbarn unbeeinflußte und ganz regellose Bewegung der Atome im Raume als Grundlage der Gasgrenzgesetze angenommen wird.

Da wir die Körper mit individuellen Eigentümlichkeiten kennen und eben vermöge dieser Eigenschaften auch voneinander unterscheiden, so müssen wir folgerichtig auch annehmen, daß diese Möglichkeit auf eine individuelle Verschiedenheit ihrer Aggregation im Raume zurückgeführt werden muß.

Wir konnten diese Abhängigkeiten — Form und ständiges Volumen — zum Verschwinden bringen und müssen daher auch annehmen, daß die Ursache dieser Möglichkeit nichts anderes ist als die Verringerung des Grades der gegenseitigen Abhängigkeit. Dieser Prozeß führt über die Änderung der Individuen, die zu solchen gegenseitigen Abhängigkeiten im Raume zusammengetreten sind. Wir änderten durch die Zufuhr von Wärme die Konstellation der Schwebeteilchen in der Weise, daß wir die Gegenseitigkeit der Schwebeteilchen im gemeinsamen Raume — den kleinen Quadraten — immer mehr lockerten, und da wir diesen Teilchen, die ihre räumliche Koexistenz mit ihren koexistierenden Teilchen auf denselben kleinen Quadraten aufgaben, gleichzeitig einen entsprechend neuen Raumteil — d. i. ein entsprechend neues Quantum an Energie — zuwiesen, so lichten sich allmählich die Unregelmäßigkeiten der Raumerfüllung und der Körper nähert sich so allmählich dem Zustande eines idealen Gases.

Wir haben nun auch kennen gelernt, daß ähnliche Erscheinungen auch bei den wahren Lösungen aufzutreten vermögen. Wird ein fester Körper mit seinem wahren Lösungsmittel in Verbindung gebracht, so verschwindet er darin, indem er seine eigene Gestalt und sein eigenes Volumen aufgibt. Suchen wir ihn im Raume seines Lösungsmittels, so finden wir, daß er sich tatsächlich im Raume desselben ausgebreitet hat, und untersuchen wir seine Eigenschaften, so finden wir, daß er sich in dem Raume so verhält, wie wenn er für sich in demselben durch Wärme vergast worden wäre.

Das Lösungsmittel hat also hier die Rolle der sonst notwendigen Wärmequelle oder im allgemeinen der Energiequelle abgegeben und durch Abbau der Konfiguration des festen Kristalloms über das flüssige hinweg gasartige Kristallome geschaffen.

Dabei hat, wie wir wissen, das Volumen des Körpers sehr beträchtlich zugenommen.

Wenn wir nun einen Körper mechanisch durch Zerkleinerung in Gebilde bedeutend kleinerer Größenordnung überführen, als er

mit der makroskopischen Masse gegeben ist, so werden wir auch hier den Kohäsionskräften uns gegenüber finden und zu deren Überwindung Arbeit leisten müssen, die voraussichtlich ebenfalls zu Individuen kleinerer Größenordnungen mit stetig wechselnden Eigenschaften führen muß.

Wir sagten, daß wir da und dort Kohäsion überwinden müssen. Nehmen wir nun an, daß wir, ehe wir einen Körper mit seinem Lösungsmittel in Verbindung bringen, denselben vorher zerkleinern und diese Arbeit bis an die praktisch mögliche Grenze fortführen, so kann der Fall eintreten, daß durch die vorherige Überwindung von Lösungswiderständen die Grenze der Sättigung hinausgeschoben werden kann, und, da das Lösungsmittel so weniger Energie zur Verfügung stellen muß, als wenn es ein großes Stück des Körpers aus dem festen Zustande in Lösung überführen müßte, eine größere Konzentration der Lösung zu erreichen möglich sei.

Wir wissen zunächst, daß dieser Fall ein ganz allgemeiner ist. Wenn wir als Lösungsmittel ein Gas wählen und den dispergierten Teil auch etwa vergasen, so hört die Sättigungsgrenze ganz auf, und wir erhalten ebenso wahllose Lösungen der Gase überhaupt, wie auch im speziellen Lösungen ohne Sättigungsgrenzen.

Man kann wohl hier einwenden, daß in diesen Fällen auch andere Ursachen mitwirken können, die nicht genügend berücksichtigt sind. Wir wollen also Fälle betrachten, die prägnanter erscheinen.

Schon *G. Staß* konnte konstatieren, daß die Löslichkeit von flockigem Chlorsilber ganz bedeutend größer ist, als wenn man Chlorsilber in großen Stücken zur Auflösung bringt. Er konstatierte eine hundertfach höhere Löslichkeit.

Das flockige Chlorsilber ist nun nichts anderes als ein sehr fein verteiltes Chlorsilber, das vermöge seiner Verteilung eine äußerst große Oberfläche besitzt, und die Erscheinung der größeren Löslichkeit zeigt nun, daß die Zunahme der Oberfläche gleichzeitig eine Zunahme von verfügbarer Energie bedeutet, durch die man andere Energien ersparen kann.

P. Pawlov zeigte an Salol, Antipyrin u. a., daß, wenn man zur Bestimmung von Schmelzpunkten ganz kleine mikroskopische Partikelchen anwendet, also Pulver mit großer entwickelter Oberfläche, die Schmelztemperatur bis 7 Grade tiefer gefunden werden kann, als diejenige ist, welche man erhält, wenn man große Polyeder zum Schmelzen bringt.

Daß wir unter Kohäsion keinesfalls eine einfach attraktive Wirkung der kleinen Teilchen zu verstehen haben, sehen wir allemal, wenn wir etwa einen gebrochenen festen Körper einfach durch Zusammenpressen wieder vereinigen wollten. Diese mechanische Gegenwirkung des Pressens gegenüber der Wirkung des Abbrechens läßt nicht wieder den status quo ante herstellen. Und so müssen wir annehmen, daß an der Stelle, wo eine Oberfläche neu entsteht, auch eine neue Wirkung auftritt. Es ist eben die Erscheinung der Oberflächenkräfte.

Sie sind verursacht durch die Umformung der Individuen eines makroskopischen Körpers und entstehen in dem Momente durch Umlagerung der Kristallome, sobald ein Körper mit neuen inneren Teilen mit einer fremden Phase (der Umgebung) in Berührung zu treten gezwungen wird.

Im ersten Falle haben wir einen Körper in den Gaszustand übergeführt, indem wir ihm Wärme zuführten und haben dadurch erreicht, daß er aus seinem Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung herausgehoben wurde und eine Potentialdifferenz mit seiner Umgebung erhielt, die zu entsprechenden neuen individuellen Einheiten der Gaskristallome führte.

Im zweiten Falle haben wir die Lösungsenergie des Lösungsmittels beansprucht, die darin besteht, daß das Lösungsmittel einen Teil seiner eigenen Energie an den gelösten Komponenten abgegeben hat und sein eigenes Volumen zur Verfügung stellte, ohne daß zwischen der weiteren Umgebung ein Energiegefälle zustande gekommen wäre.

Im dritten Falle haben wir weder Wärme noch neues Volumen in erheblichem Maße zur Verfügung gestellt, sondern den Körper gezwungen, auf seinem nahezu ursprünglichen Volumen durch Entwicklung seiner Oberflächen einen Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung einzugehen, indem wir ihn zwangen, mit stets neuen Teilen mit seiner Umgebung in Berührung und gleichzeitig in Gleichgewicht zu treten. Abgesehen von Nebenreaktionen, die sich ja auch hier zweifellos abspielen, besteht diese Reaktion des Körpers darin, daß er durch Verschiebung seiner inneren Gleichgewichte dieser neuen Situation sich anzupassen trachtet, die in einer Umformung seiner Kristallome dadurch entsteht, daß hier an die Oberfläche diejenigen Anteile streben, welche das Gleichgewicht zwischen ihm und den atmosphärischen Verhältnissen herstellen.

Wir haben diese innere Verschiebung der Kristallome schematisch in Fig. 18—19 dargestellt und gesehen, daß ein solcher Körper nach außen hin so zu reagieren vermag, wie wenn ihm von außen her fremde Energie zugeführt worden wäre.

Wir sahen, daß die zu neuen Einheiten zusammengeschobenen Kristallome eine tiefe Hülle idealgasförmiger Phase erhalten und ihr Kern aus den zusammengefügten Anteilen der festen und flüssigen Phase besteht.

Die so an die Oberfläche beförderten wirksamsten Phasen des Systems sind nun diejenigen Bedingungen, die die große Reaktionsfähigkeit dissipierter Partikeln zur Schau tragen und die Erscheinungen heraufbeschwören, die uns in der kolloiden Lösung auffallen müssen.

Wir sprachen schon darüber, daß kolloide Lösungen gestaute oder gespannte Systeme darstellen, die für jeden neuen Moment des Wechsels der Umgebung neu abgestimmt werden müssen. Es erklärt sich dies daraus, daß in einem solchen System der inneren Energiestauung eine äußerste Labilität herrschen muß, und durch kleine Änderungen derselben weiteingreifende Umgestaltungen der individuellen Koexistenz der dispersen Phase vor sich gehen können.

Der Zustand der idealen Gasphase gegenüber den anderen Phasen erscheint dadurch am besten charakterisiert, daß wir annehmen, daß ihre Schwebeteilchen in der heftigsten Bewegung begriffen sind, während diese Heftigkeit der Bewegung abnimmt, je mehr wir uns dem festen Zustande nähern.

Wenn wir nun ein Gebilde schaffen, dessen heftigst bewegte Teilchen alle an die Oberfläche heraufgezogen werden, während die anderen in der Mitte versinken müssen und das Ganze zu einem Individuum verschmolzen ist, welches eine Einheit bildet, so haben wir die günstigste Bedingung für die Beweglichkeit dieses Gebildes erreicht, da die im Innern wirkenden Kräfte auf die Umgebung keine Wirkung auszuüben vermögen.

Wenn wir ein Kristallom von den anderen abgrenzen und räumlich trennen, so machen wir damit nichts anderes, als daß wir zwei im Innern des Systems befindlichen Kristallomen durch Gasschichten zur freien Entwicklung ihrer Bewegung verhelfen.

Wir schaffen also keine neuen Kräfte, wir fügen auch keine fremden hinzu, sondern wir räumen Hindernisse aus dem Wege, die die Entfaltung derselben stören.

Lassen wir einen schweren Gegenstand los, so fällt er auf die Erde und bleibt auf derselben regungslos liegen. Er vermag sich nicht von selbst zu erheben, und wir müssen wieder die Kraft unserer Muskeln oder Maschinen arbeiten lassen, um diesen Gegenstand, der spezifisch schwerer ist als die Luft, in die ursprüngliche Lage hochheben zu können.

Man bezeichnet die Ursache dieser Unfähigkeit als die Schwere des Körpers. Es ist nun ebenso im entgegengesetzten Falle: Ein „leichter“ Gegenstand schwebt oder schwimmt in einem entsprechenden Medium.

Auf den verhältnismäßigen Unterschieden der spezifischen Gewichte der Körper beruht ja die Schiffahrt der Flüsse und Meere, und auch die Luftschiffahrt baute sich zunächst auf dieser Erfahrung auf, deren erste Vertreter die Luftballone waren.

In erster Annäherung scheint so dieser Satz seine Richtigkeit zu haben. Betrachten wir aber einen Aeroplan, so gewinnt das Problem eine andere Seite: Der Aeroplan ist bekanntlich schwerer, ja bedeutend schwerer als das spezifische Gewicht der Luft. Heben wir einen solchen in die Höhe, so wird er ebenso fallen wie jeder andere schwere Gegenstand. Bauen wir aber einen Motor mit einer Luftschraube ein, so kann sich die Sache ganz anders gestalten. Wenn wir den Motor laufen lassen und die Luftschraube in Bewegung kommt, so setzt sich das ganze Räderwerk dieser Apparatur in Bewegung. Zunächst sehen wir, daß der Aeroplan in der Horizontalen in Bewegung gelangt, hat aber die Luftschraube eine ganz bestimmte Geschwindigkeit erlangt, so hebt sich die ganze Maschinerie und steigt im vertikalen Sinne hoch und schwebt bald in der Luft. Sie kann nun in der Luft gehalten werden, dort in jeder Richtung sich verschieben. Der Aeroplan kommt zum Falle, sobald

man die Maschinerie stehen läßt, und fällt dann senkrecht nach abwärts, bis er an die Erde gelangt und hier regungslos liegen bleibt.

Lassen wir die Maschinerie dieses Motors in der Weise an, daß wir die Luftschraube in ein allseitig verschlossenes Gehäuse bringen, so kann der Motor beliebig schnell laufen; seine Erschütterung ausgenommen bleibt der Aeroplan auf seinem Platze stehen.

Wir können uns in allererster Linie, wie beim Flug der Vögel auch hier überzeugen, daß die Schwere allein dem Schweben oder Schwimmen eines Gegenstandes keine unüberwindlichen Schwierigkeiten entgegensetzt.

Mit anderen Worten, um die Schwerkraft zu überwinden, ist eine bestimmte Bewegungsgröße — Geschwindigkeit — erforderlich. Diese Geschwindigkeit kommt zur Geltung, wenn sie ein bestimmtes Hindernis aus dem Weg räumen soll und wird dadurch zur Bewegung im Raume, die ohne Rücksicht auf die Schwere des zu Bewegenden dessen Transport von Ort zu Ort bewerkstelligen kann.

Die unerläßliche Bedingung für das Schweben im Raum ist also eine bestimmte Bewegungsgröße des Schwebenden. Je größer diese sein wird, umso größer muß auch die Geschwindigkeit werden, mit welcher der Körper im Raume weiterbefördert wird.

Wir haben nun im Aeroplan das krasse makroskopische Bild, welches uns die Möglichkeit der kolloiden Löslichkeit vor Augen führt.

Es werden hier Oberflächen gebildet, das heißt nach dem Kristallombegriff nichts anderes als die Freilegung der ideal gasförmigen Phase, jener, die die größte Bewegung auszuführen vermag. Diese Phase — der Motor der Reaktion — ist stets in Bewegung. Ist das Gebilde aber beisammen, wie in dem trockenen Leime, im Kautschuk etc., so grenzt hier ideale Gasphase an ideale Gasphase desselben Systems; es gleicht einem bewegten Flugzeugmotor, der in einer geschlossenen und evakuierten Hülle bewegt wird.

Kommt aber das Lösungsmittel mit diesem Körper in Berührung, so schieben sich diese gegenseitigen Begrenzungen auseinander; es werden eine Anzahl neue Motoren freigelegt. Dadurch erreicht das sich separierende Teilchen eine größere Geschwindigkeit und vermag in das Lösungsmittel einzudringen. Es beginnt also eine Bewegung gegen das Lösungsmittel, die aber nur durch Aufnahme desselben fortschreiten kann, indem die Geschwindigkeit der Bewegung an das Vorhandensein desselben als „Schwebemittel" gebunden ist.

Was wir also unter dem Mikroskop sehen oder was uns oft in so farbenprächtigem Spiele unter dem Ultramikroskop erscheint und wir als *Brown* sche Bewegung bezeichnen, das ist die Folge der Entfaltung von freien Oberflächen durch Freilegung von Kristallomen. Deshalb ist diese Bewegung unabhängig vom stofflichen Charakter der Substanz und eine Funktion der Anzahl der freigelegten Oberflächen, oder, wie es *Ostwald* nennt, des Dispersionsgrades. Sie ist von allen äußeren Einflüssen solange unab-

hängig, als durch diese der Dispersionsgrad nicht tangiert wird und wächst naturgemäß mit der Abnahme der individuellen Schwebeeinheiten, da dadurch natürlicherweise stets neue Oberflächen geschaffen und so stets neue Motoren eingeschaltet werden, die die Hindernisse überwältigen helfen.'

Diese Entfaltung der Oberflächen können wir uns auch so vorstellen wie das Auseinanderschieben eines Fächers. Auch hier haben wir die Oberfläche der einzelnen Fächerglieder übereinandergelegt, sodaß sie in dieser zusammengelegten Form etwa ein schiefes Parallelepiped vorstellen. Öffnen wir den Fächer, so entwickeln wir Oberflächen und erhalten eine bei weitem größere Oberfläche in Form eines Kreissegmentes.

Ähnliches können wir auch mit einem Buch machen. Das Buch besteht aus einer großen Anzahl übereinander gelegter Blätter, die auch ein Parallelepiped darstellen. Stellen wir das Buch auf dem Tisch stehend auf, und öffnen in entgegengesetzter Bewegung seine Einbanddecken, bis sie sich nahezu berühren, und ordnen Blatt für Blatt für sich gestellt im Raume, so erhalten wir eine aus einzelnen freigelegten Blättern — Lamellen — bestehende Walze. Hier haben wir auch Oberflächen entwickelt.

Diesen Vorgang der kolloiden Lösung und insbesondere der Emulsoide bezeichnen wir mit Quellung.

Klappen wir den Fächer zusammen oder schließen wir das Buch, so werden wir freie Oberflächen vernichten oder gegeneinander schließen; die verfügbaren Bewegungsgrößen werden immer kleiner. Man nennt diesen Reaktionsvorgang das Entquellen. Ist der Vorgang so weit fortgeschritten, daß die motorische Kraft nicht mehr ausreicht, um den Schwebezustand aufrecht zu erhalten, dann wird das zu entsprechend großen Einheiten herangewachsene System das Lösungsmittel verlassen und nach seinem Verhältnis zur Dichte des Lösungsmittels sich nach oben oder unten ausscheiden — das ist die Koagulation.

Lassen wir ein Stückchen Kautschuk, Leim etc. von einer polyedrischen Form mit scharfen Ecken und Kanten quellen, so finden wir, daß diese Ecken und Kanten sich deformieren und verschwinden, und an ihre Stelle treten stets abgerundete Gebilde, wie Kugeln, Walzen, Zapfen und deren Kombinationen; gleichzeitig wächst dieses Gebilde und nimmt bedeutend an Volumen zu.

Durch die vorhin geschilderte Annahme wird dieser Vorgang leichter verständlich. Das Volumen des Gebildes muß zunehmen, da das Lösungsmittel in den zu dispergierenden Anteil eindringen muß, um die Möglichkeiten für die Bloßlegung der Oberflächen zu bieten, und erst wenn dieser Prozeß vor sich gegangen ist, kann sich daneben ein zweiter abspielen, der darin besteht, daß einzelne Teile der dispergierten Phase vermöge der erlangten Geschwindigkeit durch allseitige Ablösung ganz vom System getrennt werden und in das Lösungsmittel hineinschießen. Dieser Umstand bedingt dann die Erfahrungstatsache, daß mit der Quellung parallel auch stets ein zweites Lösungssystem auftritt, welches die vollständig losge-

lösten Partikel enthält und so ganz flüssig erscheint. Die stufenweise Gewinnung der Oberflächen im freien Zustande ist also die Bildung der Gallerte. Geht dieser Prozeß in einer Gallerte selbst vor sich auf Kosten schon vorgebildeter Oberflächen, die, sich verkleinernd, Lösungsmittel freigeben, in welcher andererseits die an der Oberfläche liegenden sich befreien können, so haben wir das Phänomen der Synäresis vor uns, d. i. der Bildung einer flüssigen Lösung aus einer Gallerte.

Wenn man sich nun vorstellt, daß wir das oben erwähnte Buch derartig zerlegen wollen, daß wir, ohne es zu vernichten, Blatt für Blatt für sich stellen, sodaß zwischen jedem sich eine Luftschicht befindet, so muß man hintereinander für jedes Blatt den Platz im Raume bestimmen und Blatt für Blatt nach der Reihenfolge voneinander abschieben.

Dasselbe geschieht, wenn wir eine kolloide Gallerte schmelzen. Jeder Übergang von fest zu flüssig und umgekehrt, und auch jede Koagulationsreaktion erfolgt nicht sprunghaft, nicht an einem bestimmten Punkte, sondern allmählich Schritt für Schritt hintereinander, bis schließlich der gewünschte Zustand im ganzen Gebilde erreicht ist.

Man kann den Zeitpunkt des Beginnes und den Zeitpunkt des Aufhörens der Reaktion bestimmen, und dazwischen liegt dann ein Zeitintervall, innerhalb dessen sich diese Reaktionen stufenweise abspielen.

Die Quellungsreaktionen sind von ungeheurer Bedeutung, da sie die Grundlage des keimenden Lebens bilden, und alle Wachstumserscheinungen im Pflanzen- und Tierreiche sind durch Quellung bedingt.

Ob wir ein Weizenkorn, den Samen der Fichte, die Kartoffelfrucht mit ihren Samenaugen oder sonst welchen Keimling im Zustand der Ruhe betrachten, so haben wir darin nichts weiter im einfachsten Sinne als ein Gebilde mit eingeschachtelten Oberflächen, die ihre Entfaltung und Freilegung dadurch erhalten, daß ihnen auf irgendwelche Weise das Dispersionsmittel (Wasser) zugeführt wird. Legen wir das Weizenkorn in Wasser, das Dispersionsmittel seiner kolloiden Substanz ein, so beginnt die Quellung. Es wird Wasser eingesaugt, das Volumen entsprechend vergrößert, und alsbald erwacht der Keimling, indem er quellend seine Hülle verläßt. Bei der Kartoffel ist dazu gar keine Wasserzufuhr von außen erforderlich. Hier genügt ein innerer Vorgang in der Kartoffel selbst, wodurch Wasser dem Keimling zur Verfügung gestellt wird, und das Wachstum beginnt.

Struktur der Emulsoide.

Verläßt man die kleinen Dimensionen, um sich die Aktionen zu erklären, die sich in den großen Massen der Körper abspielen, die wir als „Emulsoide“ bezeichnen, so werden folgende Erscheinungen unsere besondere Aufmerksamkeit erregen.

Nehmen wir einen Würfel eines festen Emulsoids, etwa einen solchen aus harter Seife, Leim, Gelatine oder Kautschuk, und bringen ihn mit seinem Dispersionsmittel in Verbindung, so werden wir wahrnehmen, daß unter Deformierung seiner Gestalt der Würfel sein Volumen beträchtlich vergrößert.

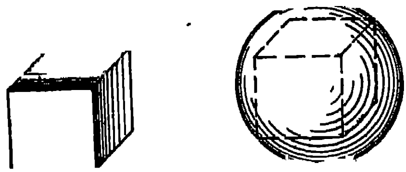


Fig. 28. Quellung eines Würfels.

An Hand des schon früher Gesagten wissen wir, daß diese Quellungserscheinung darauf zurückzuführen ist, daß durch Zugabe des Dispersionsmittels Oberflächen freigelegt wurden. Wir wissen aber auch, daß nicht jedes Dispersionsmittel dazu geeignet ist, um jedes Kolloid zur Quellung zu bringen. So quillt Gelatine in Wasser, Kautschuk in Benzin und nicht umgekehrt Gelatine in Benzin und Kautschuk in Wasser.

Die Ursache dieser auswählenden Löslichkeit kann nur darin liegen, daß der Motor der kolloiden Oberflächen im Dispersionsmittel keine entsprechende Geschwindigkeit erlangen kann, ebenso, wie wir wissen, daß die Geschwindigkeit des Aeroplans mit Abnahme der Dichte der Luft abnimmt. Wir müssen also auch hier annehmen, daß die auswählende Eigenschaft eines Kolloids seinem Dispersionsmittel gegenüber darauf zurückzuführen ist, daß dessen Viskosität beschleunigend oder aber verzögernd auf das Kolloid einzuwirken vermag und dadurch eine Quellung eintritt oder aber ausbleibt.

Wenn wir also in die Nähe eines festen Kolloids eine Flüssigkeit bringen, die damit in direkte Berührung tritt, so wird dann eine Quellung eintreten, wenn an den Berührungsflächen die Geschwindigkeit der Bewegung der kolloiden Kristallome zunehmen kann.

Ist diese Möglichkeit gegeben, so entfernen sich die äußeren Schichten des Kolloids vermöge der so beschleunigten Bewegung und schieben sich weiter in das Lösungsmittel ein; das Kolloid beginnt zu wachsen oder, wie wir sagen, zu quellen.

Diese feinen Schichten erreichen einen höheren Grad der Elastizität und nähern sich so immer mehr dem Zustande einer Flüssigkeit, indem sie wie diese eine Kugelgestalt anzunehmen bereit sind.

Wir können uns das nächste Stadium der Quellung auch so vorstellen, daß sich um einen noch immer festen Kern eine große Anzahl kleiner Flüssigkeitskugeln anlegen.

Wie sich diese kleinen Tröpfchen mit ihrer erhöhten Geschwindigkeit vom Zentrum des Körpers entfernen, so dringt weiter Dispersionsmittel in das Kolloid ein, und es vollzieht sich so schrittweise der Fortschritt der Quellungsreaktion.

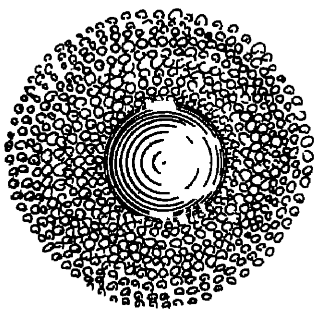


Fig. 29. Tröpfchen-Quellung.

Durch den Nachschub von innen wandern nun immer mehr und mehr Teilchen nach der Peripherie und schieben sich zwischen die kleinen Tröpfchen ein, um schließlich so eng aneinander zu geraten, daß sie zu einem dünnen Häutchen sich zu verkleben vermögen. Diese Häutchen bilden dann förmlich Wände, zwischen denen das Dispersionsmittel eingeschlossen ist.

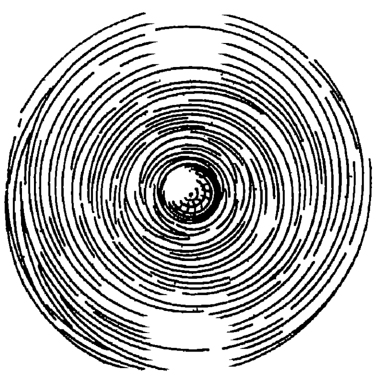


Fig. 30. Lamellen-Quellung.

Sind diese Lamellen gebildet, dann entsteht wieder ein in sich geschlossenes System, und wenn keine anderen stärkeren Einflüsse auf das System ausgeübt werden, so bleibt das Ganze unver-

ändert stehen. Man gewinnt einen ähnlichen Eindruck wie bei der Sättigung einer Lösung, indem auch die Quellung einen Maximalwert erreichen kann, der selbsttätig nicht überschritten werden kann.

(Diese Erscheinung ist deshalb interessant, weil sie bei gewissen Konzentrationen der Gallerten ganz augenscheinlich zu Tage tritt. Die Erscheinung der *Liesegang*'schen Ringe ist auf die Lamellenbildung in Kolloiden zurückzuführen. Nimmt man nämlich eine verdünnte Gelatinelösung, der man etwas Kaliumchromat zufügte, gießt sie auf eine Glasplatte, läßt hierauf erstarren und läßt einen Tropfen Silbernitrat in die Mitte fallen, so sieht man, wie sich konzentrische Ringe des Silberchromates bilden, die von ungefärbten Ringen unterbrochen werden. [Siehe Photographie der *Liesegang*schen Ringe.] Wenn man sich nun die Struktur der Gallerte in Lamellen vorstellt, so wird ein Niederschlag nur im Dispersionsmittel, nicht aber in der kolloiden Wand erfolgen können, und dadurch sehen wir dann das negative Bild der kolloiden Wände in den *Liesegang*'schen Ringen ausgebildet.)

Diese feinen Lamellen können durch Reibung, Stoß, Druck oder sonst welche Einflüsse (Siedebewegung) beschädigt werden; ziehen sie dann nach oben und langen an der Oberfläche an, so werden sie zu mit Luft erfüllten Bläschen — den bekannten Schaumblasen. Dasselbe geschieht, wenn das Kolloid erwärmt wird und sich darin Dampf bildet. Dieser wird dann von solchen Bläschen umschlossen, die sich unter bestimmten Umständen als sehr zähe erweisen können.

Beide Erscheinungen sind für die Seifentechnik äußerst wichtig. Das durch Reiben bewirkte Schäumen der Seife ist ein wertvoller Faktor der Reinigungswirkung. Der durch Dampf während des Siedens auftretende Schaum ist eine oft sehr unangenehm empfundene Erscheinung der Seifenerzeugung. Hier tritt die Erscheinung aber ebenfalls nur dann auf, wenn die Gallerte sich in ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen befindet, die man, um das Schaumigwerden der Seife zu verhindern, umgehen muß.

Schreitet die Reaktion über das Quellungsmaximum weiter, dann werden die Lamellen wieder zerstört, und es verteilen sich die kleinen Einheiten in der ganzen Masse des Dispersionsmittels zu einer flüssigen kolloiden Lösung.

Wenn man von einer flüssigen kolloiden Lösung in umgekehrter Richtung gehend die in der Lösung verteilten Schwebeteilchen wieder sammeln will, so wird man Agentien anwenden, welche geeignet sind, die Bewegung der Partikeln herabzusetzen. Als solche eignen sich, wie wir erfahren haben, die Koagulatoren. Wendet man solche an, so werden sich die Teilchen einander nähern, und sind sie dicht aneinander geraten, so verkleben sie wieder zu größeren Einheiten und verringern ihre Oberfläche. Wir kommen so zu Lamellen, die in jeder Richtung entstehen und schließlich in sich die Flüssigkeit aufnehmen. Sammeln sich diese kleinen Einheiten zu Stäbchen und berühren sich die Stäbchen miteinander, so gelangt man schließlich zu einem Netzwerk derselben, welches wie ein dichtes Gitter die Flüssigkeit in sich aufnimmt.

Oder aber es bilden sich durchgehende Wände, die in allen Richtungen auftretend sich miteinander verbinden und zu allseitig umschlossenen kleinen Gefäßen führen, in denen, gleichwie in den Waben der Honig, das Dispersionsmittel eingeschlossen ist.

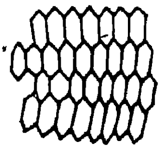


Fig. 31. Wabenstruktur von Gallerten.

Sind solche Wabenwände fest genug, so vermögen sie das Dispersionsmittel ganz aufzunehmen, und die Masse des Körpers erscheint mit der Viskosität der Wabenwände, die zu einer ziemlichen Formbeständigkeit — Härte — Anlaß geben kann. So wissen wir, daß man in der Technik aus Kokosöl eine ganz „harte" Seife erzeugen kann, die bloß 5 % Fettsäure enthält und dabei nahezu die Härte einer Kernseife besitzt, die ca. 60—65 % Fettsäure enthält. Ja, bei Anwendung von Rizinusöl kann man den Gehalt an Fettsäure auf 1 % reduzieren und erhält dann noch eine Gallerte von ganz erheblicher Formbeständigkeit.

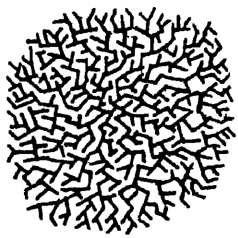


Fig. 32. Gitterstruktur der Gallerten.

Diese Erscheinungen, die durch Koagulatoren — in der Seifentechnik durch Kochsalz, Soda, Chlorkalium — erreicht werden können, sind also nichts anderes als die Ralliierung der Schwebeteilchen zu Wänden und die Veranlassung zur Bildung von Waben, die dann zum Träger gewunschter äußerer Eigenschaften werden.

Es erklärt sich aber daraus auch der ungeheure Wechsel der Viskosität. Solange das Dispersionsmittel frei beweglich in der Lösung ist, wird es als Komponent der Viskosität der ganzen Masse im Verhältnis seiner prozentuellen Anwesenheit fungieren können. Mit dem Momente jedoch, wo es in Waben verschlossen nicht mehr zur Geltung kommen kann, wird die Viskosität nicht mehr vom Dispersionsmittel abhängen, sondern von der dispergierten Phase. Ist

diese formbeständig, so steigert sich die Viskosität plötzlich bis zur Höhe der Unmeßbarkeit, und die Lösung erscheint als formbeständige Gallerte oder sogar als anscheinend fester Körper.

Ein solches Gebilde ist also schwammartig und wird, da es das Dispersionsmittel in sich förmlich eingesogen enthält, als „imbibiert“ bezeichnet.

Wenn wir eine solche Gallerte durch eine Mühle führen, durch ein Sieb drücken oder auf sonst welche Weise die Waben zerstören, so sinkt deren Viskosität, sodaß wir wieder zu einer flüssigen Lösung gelangen.

Schlußbetrachtungen.

Wir haben so einen Streifzug durch das Gebiet der Kolloide unternommen und die allgemeinsten und augenfälligsten Erscheinungen an Hand der Anschauungsgebilde entwickelt, die uns gestatten, in die Ursachen und Wirkungen kolloider Lösungen einzudringen.

Es steht mir fern, hier ein Lehrbuch für Kolloidchemie vorzuführen, deren es eine ganze Anzahl in vortrefflicher Schilderung bereits auf dem Markte gibt, und in denen alle Erscheinungen entsprechend gruppiert aufgenommen sind.

Mein Zweck ist es bloß, die kolloiden Lösungen, ausgehend von jenen einfachen Komponenten des Geschehens, wie Raum, Energie, ponderable Materie, in ihrem Wesen zu erklären, ohne für deren Existenz besondere Hilfsmittel oder willkürliche Begrenzungsmittel in Anspruch nehmen zu müssen. Diese drei elementaren Substrate zusammen ergeben die Symmetrie, und die Möglichkeiten des Wechsels der raumsymmetrischen Verhältnisse ergeben nun alle Aktionsmöglichkeiten, die sich uns schließlich in ihrer Koexistenz als chemische Verbindungen, wahre oder aber kolloide Lösungen präsentieren.

Wir haben, von dieser Basis ausgehend, konstatiert, daß die Änderung der raumsymmetrischen Verhältnisse in der Weise vonstatten gehen kann, daß die kleinen Gebilde der Größenordnung des einzelnen Kristallomes einen gegenseitigen Energieaustausch eingehen; in diesem Falle entstehen die Gebilde, die wir als chemische Verbindungen anzusprechen pflegen. Hier reagiert also jedes Kristallom beider Reaktionskomponenten für sich als Individuum.

Im zweiten Falle fanden wir, daß sich ein Komponent der Reaktion so verhält, als ob er in seiner ganzen Masse ohne Rücksicht auf deren Größe und Verhältnis zum anderen Reaktionskomponenten als einziges Individuum auftritt, und in diesem Falle entstanden die Lösungen.

Das Gebiet der Lösungen konnte hinwieder dadurch geteilt werden, daß wir in einem Falle annahmen, daß die Ursache des Eingehens einer Koexistenz das Resultat eines Energieaustausches von einem Komponenten zum andern sei, also durch Loslösung

eines Energiestromes von einem Komponenten in den anderen entsteht. In diesem Falle entstehen die wahren Lösungen.

Ist aber die Koexistenz darauf zurückzuführen, daß die Umstände der Koexistenz dadurch gezeugt wurden, daß lediglich innerhalb des einen Komponenten eine Energieveränderung und so eine Umgruppierung seiner Symmetrie-Einheiten entstand, so führte die Reaktion zur Bildung der kolloiden Lösung.

Die zwei ersten Gebilde — chemische Verbindung und wahre Lösung — sind daher auswählenden Aktionen unterworfen und werden gegenseitig in ganzer Masse durchgreifend nur dann stattfinden, wenn dazu eine gegenseitige Neigung, ein entsprechendes Energiegefälle oder, wie man fälschlich annahm, eine Affinität — Verwandtschaft — vorhanden ist.

Das dritte System — die kolloiden Lösungen — hingegen entsteht durch Energiewanderung innerhalb eines Komponenten des Systems oder aber durch Energiezufuhr zu einem Komponenten von außen. Diese Koexistenz ist infolgedessen bloß an eine Abhängigkeit gebunden und somit ihr Zustandekommen keiner besonderen Wahl der Komponenten untergeordnet. Es ist daher der kolloide Zustand materieller Koexistenz nicht nur ein allgemein möglicher, sondern auch der allgemeinste Zustand materieller Koexistenz.

Wenn wir den gegebenen Ideengang als Basis der Existenzbedingungen koexistierender materieller Systeme annehmen, müssen wir nicht daran festhalten, den kolloiden Gebilden und wahren Lösungen bestimmte Größen ihrer Schwebeteilchen zuzumuten.

Es wird niemand daran zweifeln, daß eine große Anzahl kolloider Lösungen Partikeln besitzt, deren Größe im Gebiete der ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegt. Andererseits darf man aber auch daran nicht zweifeln, daß einerseits die Schwebeteilchen wahrer Lösungen ebenfalls schon im Gebiete ultramikroskopischer Sichtbarkeit zu liegen kommen, und andererseits kolloide Lösungen eine Teilchengröße aufweisen können, die das Gebiet ultramikroskopischer Sichtbarkeit bereits überschritten hat, ohne ihren kolloiden Charakter eingebüßt zu haben.

Die Teilchengröße der Lösungen kann zur Diagnostik einer Lösung wohl herangezogen werden, als Kronzeuge allerdings kann ihre Erkennung nicht dienen, vielmehr nur als eine der Stützen der Untersuchung, die sich auch auf andere nicht minder wichtige Momente stützen muß, deren Summe erst ein Urteil über die Art der Lösung zu fällen gestatten wird.

Praktisch darf man nicht aus dem Auge lassen, daß in den weitaus überwiegenden Fällen beide Lösungsphänomene gegeben sind, und in den meisten Fällen das eine System das andere nur so weit überwiegt, daß man experimentell nur das Vorhandensein eines Systemes konstatieren kann.

Da wir qualitativ anzunehmen berechtigt sind, daß alle Substanzen ineinander löslich sind, so gibt es eigentlich keine Unlöslichkeit, doch kann quantitativ die Grenze der Löslichkeit so klein

sein, daß wir sie außer acht lassen können. Tun wir es nicht, so haben wir überall einen wenn auch nur minimalen Anteil der kolloiden Lösung als wahre Lösung vorhanden. In manchen Fällen werden die Grenzen der Löslichkeit nicht so weit auseinandergehen und Symptome beider Löslichkeiten recht deutlich vorhanden sein. Man hat es auch versucht, diese gemischten Lösungen als semikolloide zu bezeichnen.

Was wir hier davon festhalten wollen ist bloß die Tatsache, daß schroffe Abgrenzungen auf diesem Gebiete der Naturerscheinungen ebensowenig zu finden sind wie anderwärts, und der Übergang hier ebenfalls ein ganz allmählich sich abstufender ist.

Bringen wir nichtmischbare Körper miteinander in Berührung, etwa Öl und Wasser, so werden sie sich untereinander lagern oder schichten. Die Schichtung dieser oder ähnlicher Körper leiten wir von der Schwerkraft ab und sagen, daß die Schichtung nach Maßgabe der Schwere der Körper erfolgt, indem der schwerste Körper unten, und die leichteren nach oben abgestufte Schichten bilden. Bei den Lösungen oder im allgemeinen bei den Koexistenzen hört diese Lagerung auf, und wir können sagen, daß die Vorgänge, die zu Koexistenzen spezifisch verschieden schwerer Einheiten führen, eine der Schwere entgegenwirkende Arbeitsleistung zu vollführen haben.

Damit sich dieser Vorgang abspielen kann, müßte der leichtere Körper durch den Vorgang schwerer werden, d. h. es müßten seine Schwebeeinheiten auf einem kleineren Raume Platz finden können, und auch der andere Komponent müßte sein Volumen vergrößern, um schließlich eine wenigstens annähernd gleiche Schwere beider Teile zu erhalten. In diesem Falle wird dann ein Schweben des einen Komponenten in dem anderen möglich werden, die gegenseitige Durchdringung geht dann, durch die strömenden Energien begünstigt, von statten, und es entsteht die neue Koexistenz.

Um bei unserem Öl- und Wasserbeispiel zu verbleiben, können wir hier diesen Zustand sehr leicht experimentell vorführen. Gießen wir Öl und Wasser in ein Glas, so bilden sich Schichten: unten eine Wasserschicht und darauf eine Ölschicht.

Fügen wir nun zu dieser Schichtung Alkohol und erreichen dadurch beim Wasser eine wässerig-alkoholische Lösung vom spezifischen Gewichte des Öles, so sammelt sich das Öl zu einer Kugel, die im Wasser schwimmen wird.

Wir haben hier also nichts anderes getan, als die Schichtung durch Ausgleichung des spezifischen Gewichtes in einen makroskopischen Schwebezustand übergeführt.

Hier haben wir in Riesendimension etwa das ad oculos demonstriert, was sich in ganz kleinen Dimensionen bei den Lösungen abspielt. Der große Öltropfen, den wir auch durch Schütteln in eine Anzahl kleiner Tropfen teilen können, zeigt uns die dispergierte Phase; die ihn mit dem Anschein der kontinuierlichen Raumerfüllung umgebende Wassermasse bildet das Dispersionsmittel.

Wir nahmen nun an, daß eine Energieströmung von Komponenten zu Komponenten gehen müsse, wenn eine chemische Verbin-

dung oder aber eine wahre Lösung entstehen soll. Strömt aber aus einem Individuum Energie ab, so bedeutet das zunächst einen Verlust an Raum, und da dieselbe Anzahl von Schwebeeinheiten einen kleineren Raum einzunehmen gezwungen ist, so wird dieser Körper spezifisch schwerer werden müssen, d. i. sein Gewicht, auf den Raum bezogen, wird größer sein als vorher.

Diese durch den Ausgleich der raumsymmetrischen Verhältnisse vor sich gehende gegenseitige Durchdringung, die wir gewöhnlich als chemische oder Lösungsreaktion bezeichnen, stellt nun ein ganz neues Durchdringungssystem her, welches mit sich im Gleichgewicht steht, nicht aber mit seiner Umgebung im Gleichgewicht sein muß.

Ist die neue Koexistenz entstanden, so kann diese einen Zustand besitzen, der mit demjenigen des Milieus nicht ausgeglichen sein muß.

Und so finden wir dann, daß die Lösung eine höhere oder niederere Temperatur aufzuweisen vermag als ihre Umgebung, ohne daß von außen diese Potentialdifferenz heraufbeschworen worden wäre. Lassen wir nun hier auch den Gleichgewichtszustand eintreten, so wird in dem Falle, wo der Vorgang das Lösungssystem auf eine höhere Potenz setzte, eine Kontraktion, im entgegengesetzten Falle eine Dilatation der Lösung eintreten, und es wird dem Zufall überlassen bleiben, daß das Potential des neuen Körpers mit dem der Umgebung gleich bleibt.

Das ist also der Fall bei chemischen Verbindungen und Lösungen, in welchen eine raumsymmetrische Verschiebung beider Komponenten vor sich gehen muß, um ein neues Gebilde der Koexistenz zu schaffen. Wie wir beim Öl- und Wassergemenge sahen, daß ein Zustand des Schwebens an Stelle eines Zustandes der Schichtung eintreten kann, indem wir die spezifischen Gewichtsdifferenzen ausgleichen, so können wir einen Schwebezustand erreichen, auch ohne daß ein Ausgleich der spezifischen Gewichtsdifferenzen notwendig wäre.

Um ein krasses Beispiel anzuführen, wird es sich um folgenden Fall handeln: Wie bekannt schwimmt ein Schiff auf dem Wasser und ist so wenigstens zum Teil über dem Wasser geschichtet, wir können aber, wenn wir den Schiffskörper vollständig schließen, durch Ballast erreichen, daß dieser Schiffskörper im Wasser schwebt, und gelangen so zu den sogenannten Unterseeboten. Dieses Unterseeboot verhält sich wie der Öltropfen im Wasser und bedeutet eine Ausgleichung der spezifischen Gewichtsdifferenzen. Taucht ein Mensch ins Wasser, so wird er darin untergehen, weil sein Körper schwerer als das Wasser ist, bewegt er jedoch Hände und Füße in ganz bestimmter Weise, so wird er sich schwebend im Wasser erhalten können. Auf demselben Prinzip beruhen auch die Aeroplane. Der Aeroplan ist bedeutend schwerer als die ihn umgebende Luft, er vermag aber, durch Bewegung seiner Luftschraube trotz seines spezifischen Mehrgewichtes in der Luft zu schweben und dadurch dem Prinzip der Schwere auszuweichen.

Wenn wir uns nun vorstellen, daß bei einer kolloidalen Koexistenz der eine Faktor durch Aufteilung in kleine Einheiten auf seiner Oberfläche eine Anzahl solcher Schwebeteilchen enthält, die eine solche Bewegungsgröße besitzen in bezug auf das Dispersionsmittel, wie etwa die Luftschraube des Aeroplans in bezug auf die Luft, so werden diese Kristallome zufolge der motorischen Kraft ihrer oberflächlichen Schwebeteilchen in das Dispersionsmittel hineingetrieben und darin schwebend erhalten werden.

Es ist nun die Vorstellung möglich, daß die Entfaltung dieser motorischen Kräfte in einem chemischen Individuum ab ovo gegeben erscheint, und in diesem Falle wird die Reaktion ohne weiteres einsetzen, sobald das Kolloid mit einem Lösungsmittel in Berührung tritt, welches auf die motorischen Kräfte des Kristalloms richtig abgestimmt ist. Ist dies nicht der Fall, so wird eine automatische Lösung nicht erfolgen können. Wir werden also zu unterscheiden haben zwischen Kolloiden, die selbst in Lösung gehen, und die ich mit dem Namen „autolytische Kolloide" bezeichnen möchte. Es ist aber deshalb nicht ausgeschlossen, eine Substanz in einem Lösungsmittel kolloid zu lösen, wenn die Substanz selbst nicht autolytisch löslich ist; in diesem Falle würde es sich nur darum handeln, den Motor der Reaktion künstlich einzubauen, also etwa wie wir in ein Flugzeug Motor und Luftschraube einsetzen, mit deren Hilfe wir es dann in die Lüfte heben können. Wir bringen zu diesem Zwecke auf elektrischem oder chemischem Wege die Substanz in eine solche Zerstäubung, daß sie an ihrer Oberfläche eine genügende Anzahl derartig bewegter Schwebeteilchen enthält, welche die ganze Masse des Kristalloms mit sich zu reißen und in Schwebe zu erhalten ermöglichen. Wenn wir nun diese kolloiden Lösungen zusammenfassen, um sie in einer Gruppe versammelt zu haben, so können wir diese Kolloidgruppe als „exolytische Kolloide" benennen.

Es ist daraus zu ersehen, daß kolloide Lösungen nicht ausgeglichene Gleichgewichte darstellen, sondern ihre Existenz auf der Wirkung eines ihnen angehängten Motors aufgebaut ist und ihre Existenz mit der Bewegung dieses Motors und seiner Stillegung in engstem Zusammenhange sein muß.

Jede Ursache, die diesen Motor zum Stillstand zwingt, führt zum Aufhören der Koexistenz, und gleichzeitig treten die Gesetze der Schwere in ihre Wirkung. Wie ein Vogel, seiner Schwingen beraubt, schichtet sich Teilchen auf Teilchen unter oder über dem Dispersionsmittel.

Auf die Frage, ob kolloide Lösungen als heterogene Gebilde zu betrachten sind, während andererseits wahre Lösungen homogene Koexistenzen bilden, erübrigt sich, näher einzugehen. Steigt man einmal zu diesen kleinen Dimensionen herab, so hört der Begriff Homogenität überhaupt auf, ebenso wie der Begriff der chemischen Verbindung und wahren Lösung nur noch quantitativen Charakter besitzt, ohne eine qualitative Differenzierung zu gestatten. Daß die kolloiden Lösungen mehr einen temporären Charakter besitzen und

sich so als dynamische Koexistenzen erkennen lassen, was aus unseren Ausführungen klar hervorgeht, ist keine Ursache, diese Art der Koexistenz etwa als unecht gelten zu lassen. Im Gegenteil fanden wir, daß die Aktionen der Natur sich zum großen Teil auf kolloidem Gebiet abspielen, da ja hier die ungeheure Masse der motorischen Kräfte freigelegt zur Arbeitsleistung herangezogen werden kann und so das Umsetzen der natürlichen Gebilde wie ihre Entstehung, Entfaltung aus ihrem embryonalen Zustande, ihre Aufnahme von Nahrung, ihre Regenerierung und ihr Wachstum am einfachsten und sichersten gewährleistet sind.

Das sind die kleinen Arbeitszwerge der Natur, wie sie sich die Phantasie in unseren Märchen vorstellte, die die ungeheure Umwandlung vornehmen, wie sie sich in der Materie vor uns abspielt. Wir müssen sie nur kennen lernen, um sie ausnützen zu können.

Inhalts-Verzeichnis.